



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

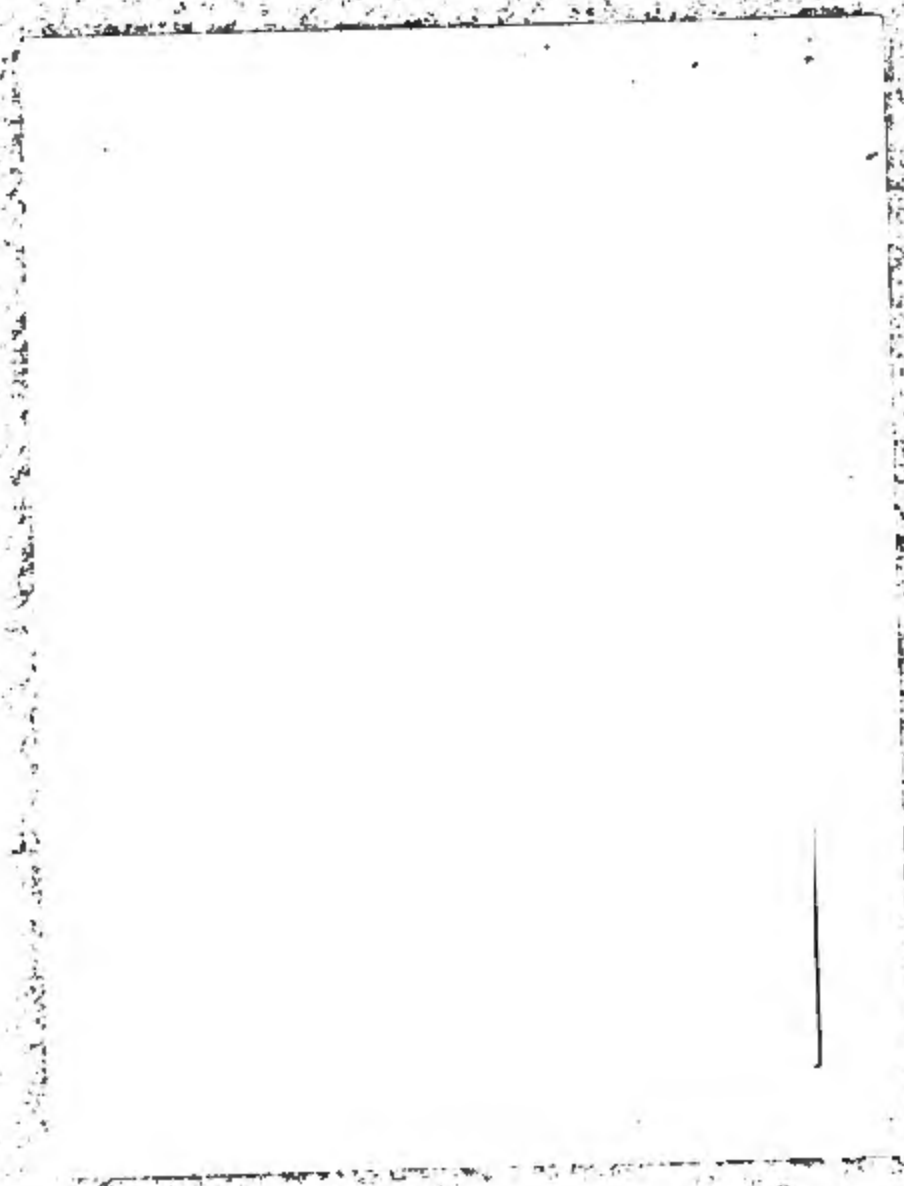
Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

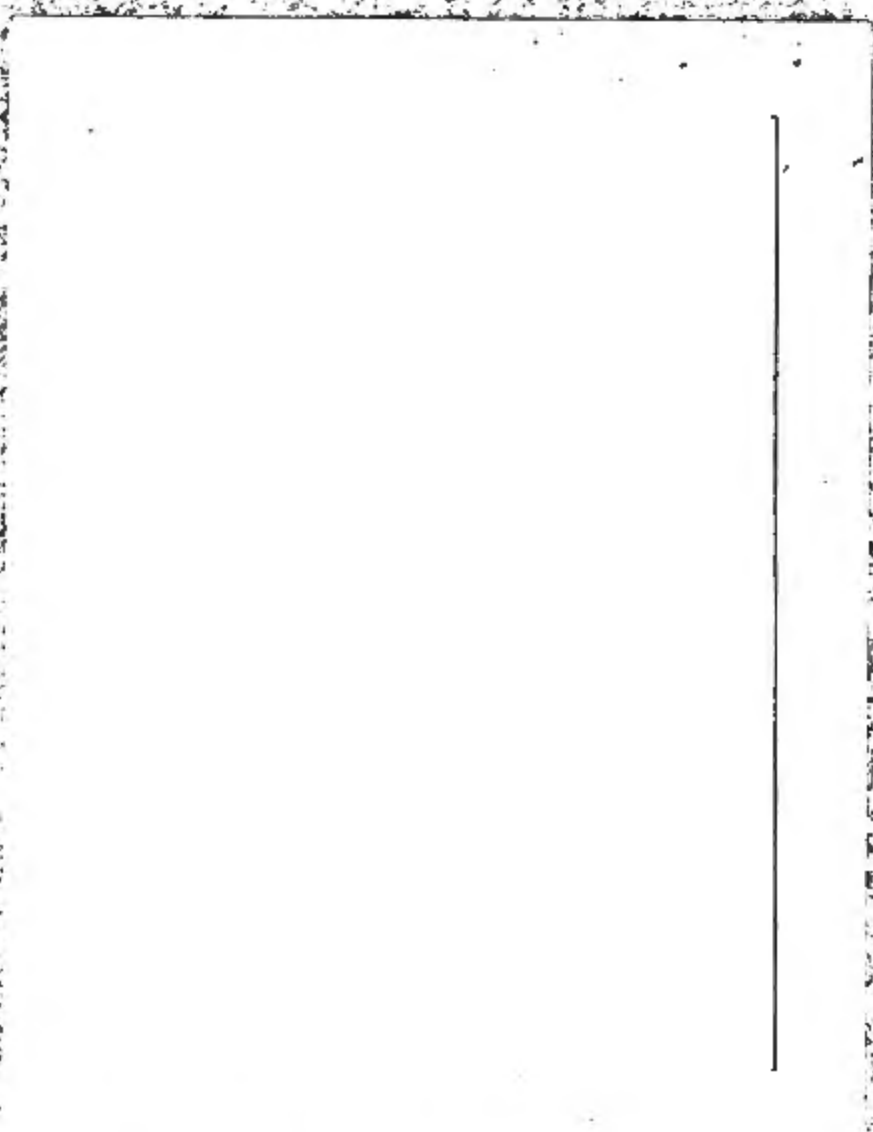
- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>



Chambers QI
!
A64



Chenille



Chemical QII
A64

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RÉSISTANCE AU CONTACT. PRESSION ET COHÉRATION;

PAR M. A. BLANC (1).

CHAPITRE IV.

ACTION DE LA PRESSION SUR LA RÉSISTANCE DE CONTACT.

I. — Formules de Hertz.

La résistance d'un contact dépend évidemment des déformations éprouvées sous l'action de la pression par les corps qui le constituent; l'agrandissement des surfaces de contact diminue la résistance. Or Hertz (1) a donné des formules qui permettent de calculer les déformations subies par les deux corps. Ces formules ont été établies en supposant les corps homogènes, isotropes, élastiques et parfaitement polis, et les déformations très petites. Nous nous placerons tout de suite dans le cas de deux sphères de rayons r et r' . Sous l'action de la pression, les deux sphères se déforment et leurs surfaces se confondent sur une petite région qu'on appelle *surface de pression*; cette surface est, dans le cas considéré, une sphère de rayon R

$$(1) \quad R = \frac{(S + S') rr'}{S r - S' r'},$$

(1) Voir *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. V, 1905, p. 433.

(2) HERTZ, *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, t. XCII, p. 156

formule où S et S' sont deux coefficients qui caractérisent les propriétés élastiques de chacune des deux sphères.

La surface de pression est limitée par une courbe qu'on appelle *figure de pression*; c'est ici une circonférence de rayon ρ

$$(2) \quad \rho = \sqrt[3]{\frac{3(S + S')}{16\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right)}} p,$$

où p représente la pression normale.

Enfin, pendant qu'elles se déforment, les deux sphères se rapprochent d'une quantité α

$$(3) \quad \alpha = \frac{3(S + S')}{16} \frac{p}{\rho} = \frac{1}{4} \sqrt[3]{\frac{9}{4}(S + S')^2 \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right)} p^2.$$

On a fait peu d'expériences pour vérifier directement ces formules. Lafay ⁽¹⁾ a mesuré le rapprochement dans le cas de deux sphères, et il a constaté que ce rapprochement ne varie comme la puissance $\frac{2}{3}$ de la pression p , ainsi que le voudrait la formule (3), que si l'on a affaire à des déformations assez considérables; il est, pour les faibles pressions, plus grand que ne le voudraient les formules. Les divergences entre les formules et les résultats de l'expérience s'accroissent quand les déformations sont faibles, contrairement à ce qu'on aurait pu croire d'après les hypothèses faites pour établir ces formules; d'ailleurs le frottement possible entre les deux corps paraît insuffisant pour expliquer ce fait, qui doit avoir une cause dont l'analyse n'a pas tenu compte. Cette cause peut fort bien être l'existence de couches de passage à la surface des métaux.

On peut chercher encore à vérifier les formules de Hertz en mesurant la résistance du contact en fonction de la pression, et en comparant les résultats obtenus à ceux

(¹) LAFAY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XXIII, 1901, p. 241.

qui se déduisent des formules; celles-ci permettent, en effet, de calculer comment la résistance doit dépendre de la pression. Auerbach (¹) a étudié le cas d'une poudre métallique que l'on tasse plus ou moins de manière à faire varier sa densité; à densité égale, la résistance d'une telle poudre dépend de l'uniformité de sa distribution et de la grosseur des grains, et d'une façon générale, si la densité décroît en progression arithmétique, la résistance croît en progression géométrique. La variation de la résistance est très rapide pour les faibles densités, et devient ensuite beaucoup plus lente; cette variation rapide du début ne pouvait être prévue d'après les formules de Hertz.

Ce résultat pouvait s'expliquer par la superposition de deux causes tendant à diminuer la résistance : l'agrandissement des surfaces de contact entre particules, et une deuxième cause provenant d'une influence de la pression elle-même en chaque point sur la résistance électrique en ce point.

Meyer (²) a étudié la façon dont varie avec la pression la résistance d'un contact simple entre deux sphères d'acier. La pression était établie par des poids dont on faisait varier la valeur; une difficulté rencontrée par Meyer, c'est que, malgré toutes les précautions prises pour éviter les chocs au moment où on en établit la pression, il se produit, pour la même pression, des variations énormes de la résistance initiale. On n'arrivait à avoir des résultats assez concordants qu'en excitant pendant l'expérience un diapason fixé au pied de l'appareil, de façon à entretenir une légère trépidation; et encore ce procédé ne réussit-il que pour des pressions assez fortes. Meyer opérait par pressions décroissantes depuis 1000^g jusqu'à 85^g.

(¹) AUERBACH, *Annalen der Physik*, t. XXVIII, 1886, p. 604.

(²) Communication de Auerbach sur les expériences de Meyer (*Annalen der Physik*, t. LXVI, 1898, p. 760).

A. BLANC.

Si l'on calcule la résistance en partant des formules deertz, on trouve, en faisant le calcul complètement, une formule de la forme

$$W = A \log \frac{B}{p^{\frac{1}{3}}},$$

les constantes A et B dépendant d'ailleurs des rayons des hères.

En faisant l'hypothèse que la résistance du contact est inversement proportionnelle à la surface de pression, Meyer obtient une formule d'une forme un peu différente

$$W = \frac{C}{p^{\frac{1}{3}}},$$

qui représente en tous cas une limite supérieure pour la rigidité avec laquelle la résistance doit varier avec la pression.

Or les résultats des expériences ne concordent avec aucune de ces formules; la résistance, d'ailleurs beaucoup trop grande, a une variation trop rapide qui est représentée par une formule de la forme

$$W = \frac{C}{p^{1,07}}.$$

Donc on ne peut pas admettre que la résistance du contact ne dépend que de la déformation; la pression elle-même doit avoir une influence aux divers points de surface de contact. Meyer montre que, dans les limites des pressions qu'il a pu considérer, les résultats de ses expériences sont exactement expliqués si l'on admet que :

1° La résistance totale est inversement proportionnelle à la grandeur de la surface de contact;

2° La résistance en chaque point de la surface de contact est inversement proportionnelle à la pression qui existe en ce point.

Cette dernière action de la pression doit être surtout

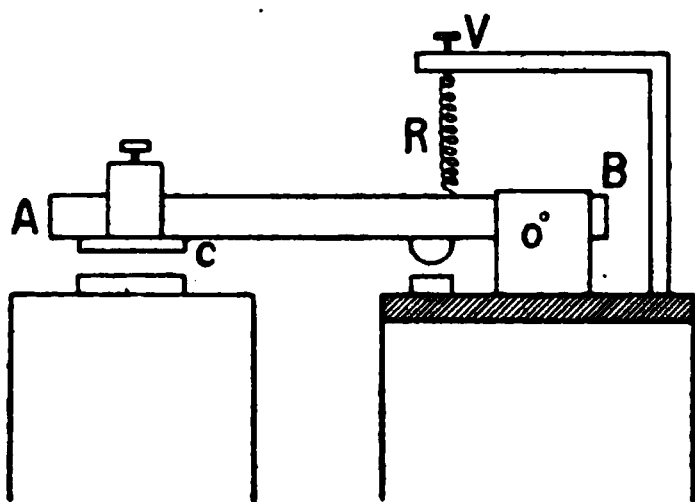
importante quand la pression est très faible, ce qui expliquerait la variation très rapide du début dans les expériences de Auerbach. Il y a donc intérêt à étudier la résistance d'un contact pour des pressions voisines de zéro, de façon à saisir les caractères essentiels de l'action spécifique de la pression sur la résistance, et à les comparer à ceux que nous pourrions constater dans la cohération par le courant.

II. — Appareil.

Il est indispensable pour avoir des résultats réguliers d'éviter les chocs ainsi que les variations brusques de pression; j'ai utilisé l'attraction sur une pièce de fer doux d'un électro-aimant dans lequel on envoie un courant dont on peut faire varier l'intensité très lentement et sans à-coups.

Un levier AB (*fig. 6*), long de 16^{cm}, est mobile autour

Fig. 6.



d'un axe O; il est formé, pour éviter les flexions, d'une lame de laiton épaisse de 4^{mm} et large de 12^{mm}, dont la plus grande dimension est dans le plan dans lequel s'exercent les forces. L'axe fixe O est formé par une goupille qui s'enfonce dans une pièce de laiton massive portant une rainure pour recevoir le levier AB; on a évité avec soin que la goupille ait le moindre jeu. Le levier est soutenu par un ressort R qu'une vis V permet

faire monter ou descendre très lentement. Le long du er on peut déplacer un disque de fer doux C, de 26^{mm} diamètre, qu'une vis de pression permet de fixer à une ance convenable de l'axe O. Enfin une bille d'acier 3^{mm} de diamètre est soudée au levier AB à une distance 3^{cm} de l'axe O; cette bille peut venir s'appuyer sur petit plan d'acier bien dressé qui forme la deuxième tie du contact dont on mesure la résistance. Le poli surfaces est poussé, comme toujours, jusqu'au poli culaire. Le tout, porté par une planchette, est solide- nt fixé à un support très stable qui laisse dépasser la s grande partie du levier AB; on peut donner un mou- ent vertical au support à l'aide d'une crémaillère, ce permet de régler la distance de l'électro-aimant au que de fer doux C.

L'électro-aimant est constitué par une bobine munie n noyau de fer doux de même section que le disque C. Le bobine est longue de 20^{cm} et porte vingt-six tours fil par centimètre. Elle est posée directement sur la le, exactement au-dessous du disque C. Le courant passe dans l'électro-aimant, fourni par une batterie cumulateurs, traverse une résistance liquide qui sert à e varier son intensité. Cette résistance consiste en e auge allongée contenant une dissolution de sulfate de vre dans laquelle plongent deux électrodes de cuivre; e d'elles est fixe et l'autre peut être rapprochée ou ignée à l'aide d'une vis actionnée par une manivelle.

peut ainsi avoir des variations d'intensité lentes et tinues. L'intensité du courant est donnée par un am- emètre au vingtième d'ampère.

Le système formé par le contact et l'électro-aimant est lé de la table qui porte les appareils de mesure; les fils partent du contact et ceux qui amènent le courant is l'électro-aimant sont fixés au plafond sur une grande tie de leur longueur.

Pour faire une série de mesures, on commence par établir dans l'électro-aimant un courant de faible intensité, puis on agit sur la vis V de façon à amener la bille très près de toucher le plan d'acier; le disque C se trouve alors à une distance du noyau de l'électro-aimant qui a varié, suivant les cas, entre 2^{mm} et 5^{mm}. Il suffit ensuite d'augmenter très peu l'intensité pour que le courant commence à passer à travers le contact; l'intensité du courant qui passe dans l'électro-aimant au moment où la résistance du contact cesse d'être infinie n'a servi qu'à aider le poids total du système à vaincre la traction exercée par le ressort R, mais, à partir de ce moment, le levier AB est immobile, le ressort R exerce une traction constante, et les augmentations de l'intensité servent uniquement à exercer des pressions croissantes sur le contact. Comme l'aimantation du noyau de l'électro-aimant et du disque C n'a jamais été bien grande, on peut admettre que la pression exercée est proportionnelle au carré de l'intensité, en tenant compte naturellement de l'intensité qu'avait le courant au moment où le contact s'est réellement établi.

Le même appareil permet d'opérer si l'on veut par pressions décroissantes : il suffit de retourner la pièce C, de façon que le disque de fer doux soit au-dessus du levier AB, et de disposer également l'électro-aimant au-dessus du disque. La pression initiale est due au poids du système, la vis V étant complètement abaissée et, quand on fait passer le courant dans l'électro-aimant, la diminution de la pression initiale est à chaque instant proportionnelle au carré de l'intensité de ce courant.

Le contact fait partie d'un pont de Wheatstone, mais on ne mesure pas sa résistance en établissant chaque fois l'équilibre, ce qui serait long et exigerait qu'on interrompe souvent le courant qui sert à la mesure. On laisse sur le pont une résistance fixe et on lit simplement la position de la tache du galvanomètre sur l'échelle; on en

ensuite la résistance en mettant à la place du t une boîte de résistances et dressant le tableau qui pour chaque résistance la position correspondante tache. Ce procédé permet d'effectuer plus rapidement une série de mesures, et surtout de ne pas perdre : la tache du galvanomètre, de sorte que, si une vibration quelconque se produisait, due par exemple trépidation trop accentuée du sol ou à un bruit intense, on en serait immédiatement prévenu par un écart brusque de la tache.

I. — Variation de la résistance avec le temps pour une pression donnée.

Si l'on établit un courant d'intensité déterminée électro-aimant, c'est-à-dire une pression donnée sur le contact, on constate que la résistance ne prend pas une valeur fixe, mais diminue pendant longtemps avec les caractères que nous retrouverons pour la cohérence du courant : la diminution de résistance, d'abord rapide, devient beaucoup plus lente, et la résistance tend vers une valeur limite. C'est ce que montrent les exemples suivants :

I. — Intensité maxima dans le contact :
0,06 milliampère.

Temps en secondes.	Résistance.
0	1940
30	842
60	460
90	314
120	260
180	250
210	240

II. — Intensité maxima dans le contact :
0,24 milliampère.

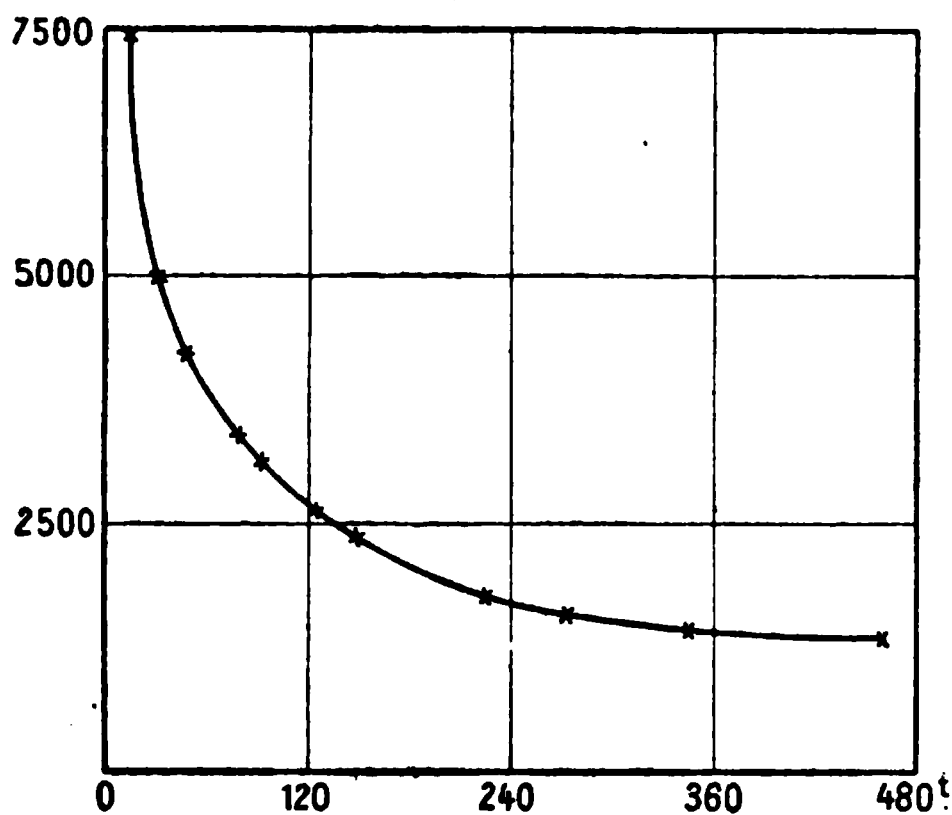
Temps en secondes.	Résistance.
0	733
30	600
60	520
90	457
120	390
150	362
180	352

III. — *Intensité maxima dans le contact : 0,24 milliampère.*

Temps en secondes.	Résistance.	Temps en secondes.	Résistance.
0	10000	135	2735
15	7500	165	2175
30	5000	225	1770
45	4225	285	1500
75	3440	345	1375
105	2950	465	1335

Dans ces exemples les temps sont comptés à partir du moment où la tache se déplace assez lentement pour qu'on puisse faire une lecture. La courbe de la figure 7 correspond au Tableau III.

Fig. 7.



On voit que, dans la partie de la courbe où l'on peut suivre les variations de la résistance, sa diminution avec le temps peut être considérable. Elle est facilitée par des trépidations très légères; un choc violent fait, au contraire, remonter brusquement la résistance, qui se remet ensuite à diminuer. C'est encore une analogie avec la cohération.

phénomène ne tient pas à la façon dont on réalise les pressions, car il se reproduit si l'on supprime le contact dans l'électro-aimant et si l'on charge d'un poids de fer doux C retourné. On obtient une courbe à même allure, mais qui est moins régulière, surtout au début, parce que la pression est établie d'une façon qui manque de continuité.

On ne peut songer non plus à attribuer la diminution de la résistance du contact à l'action du courant qui la traverse. L'intensité de ce courant est trop faible, surtout au début (Tableau I, pour que le phénomène ordinaire de la diminution de la résistance puisse intervenir; il ne commence à se produire que pour des intensités plus grandes, comme nous l'avons vu (Chap. V). D'ailleurs on peut s'assurer directement que le courant n'est pour rien dans le phénomène. On ne peut établir le courant dans le contact que juste au moment où l'on a besoin de faire les lectures, et de maintenir pendant le reste du temps : la résistance n'en change pas ou à peu près. C'est ainsi qu'a été faite la série suivante :

Temps en secondes.	Résistance.
0	478
15	455
45	425
60	420
120	398
180	392

On voit que la résistance est devenue à peu près fixe, si l'on cesse de nouveau la pression, elle se remet à diminuer d'abord, puis de plus en plus lentement en tendant vers une nouvelle limite inférieure à la première.

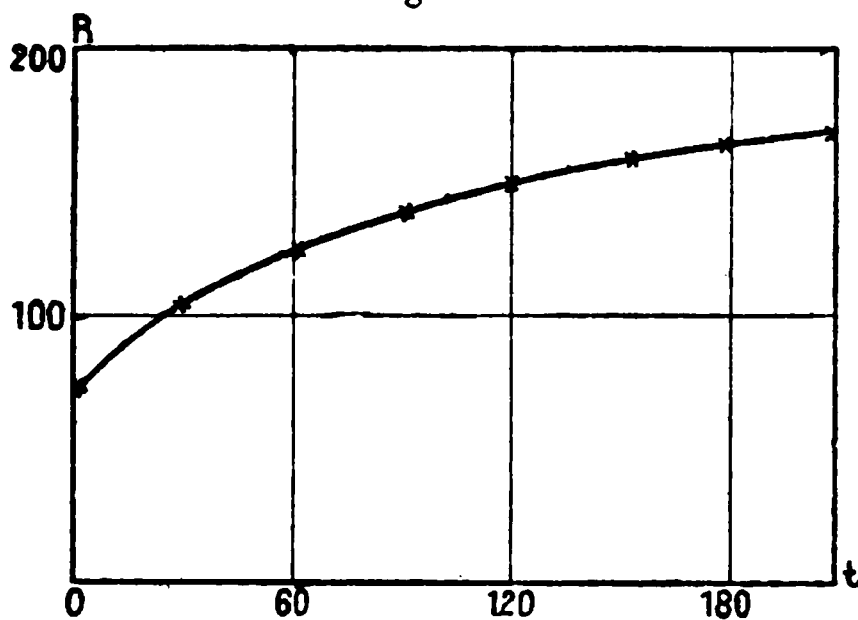
Si l'on opère par des pressions décroissantes et qu'on introduise une certaine diminution de la pression initiale en établissant dans l'électro-aimant un courant d'intensité déterminée, on constate encore que la résistance n'a pas tout de suite une valeur fixe, mais elle tend

vers une valeur limite, en augmentant d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement; on utilise pour cela l'appareil de la façon qui a été précédemment indiquée pour avoir des pressions décroissantes. Voici quelques exemples de ce fait :

I.		II.	
<i>Intensité maxima dans le contact :</i>		<i>Intensité maxima dans le contact :</i>	
0,24 milliampère.		0,02 milliampère.	
0	66,6	0	83,4
30	107	30	130
60	128	60	180
90	140	90	216,6
120	147	120	266
150	155	150	318
180	162	195	377
210	170		

La courbe de la figure 8 correspond au Tableau I.

Fig. 8.



Si l'on diminue encore la pression, quand la résistance est devenue à peu près fixe, la résistance se remet à augmenter; si au contraire on augmente la pression à ce moment, elle se met à diminuer.

Il est peu probable que ces phénomènes soient dus à la déformation qui se produit sous l'action de la pression, car ils s'atténuent quand la pression augmente; ils doivent

être attribués à la modification qu'on est amené à admettre, comme nous l'avons vu, en chaque point de la surface de contact. Nous pouvons conclure de ce qui précède que :

1° Quand, en faisant croître la pression, on augmente la surface de contact, la modification en question ne se produit pas instantanément dans les régions nouvelles qui viennent se toucher.

2° De même quand, en faisant décroître la pression, on tend à diminuer la surface du contact, ce n'est pas instantanément que la résistance prend la valeur qui doit correspondre à la nouvelle surface.

IV. — Variation de la résistance avec la pression.

On fait croître progressivement la pression en augmentant l'intensité du courant qui passe dans l'électro-aimant, et on lit simultanément les indications de l'ampèremètre, qui donne l'intensité de ce courant, et du galvanomètre, qui donne la résistance du contact. Cette résistance diminue d'abord extrêmement vite quand la pression est encore voisine de zéro, puis beaucoup plus lentement, l'allure de la courbe rappelant celle des courbes données par Auerbach pour la résistance d'une limaille métallique en fonction de sa densité.

Quand la pression est très faible, la résistance du contact est très instable; elle est très sensible aux trépidations les plus légères et aux ondes sonores. Aussi il y a intérêt à décrire la courbe le plus vite possible sans attendre, pour chaque valeur de la pression, que la résistance soit devenue tout à fait fixe; la courbe obtenue est d'autant plus régulière qu'elle a été décrite plus vite, car les perturbations ont eu moins d'importance. On fait donc croître la pression d'une façon lente, mais continue, sans arrêt appréciable, en agissant très régulièrement sur le rhéostat liquide. Voici quelques exemples des résultats obtenus :

I. — *Intensité maxima dans le contact : 0,3 milliampère.*

Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
amp 0,3	5000	0,09
0,32	481	0,102
0,34	322	0,115
0,42	227	0,176
0,44	200	0,193
0,5	123	0,25
0,6	70	0,36
0,8	42	0,64
1	25	1
1,2	15	1,44
1,5	6,6	2,25

II. — *Intensité maxima dans le contact : 0,2 milliampère.*

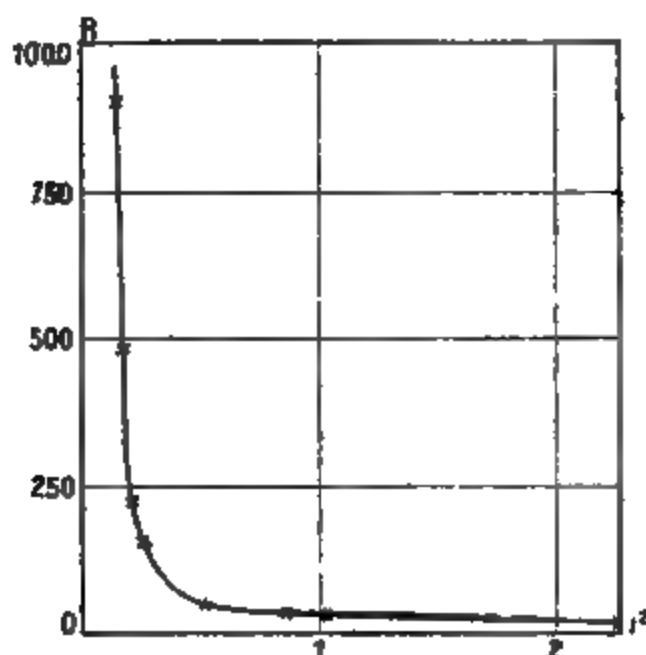
Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
amp 0,33	10 000	0,109
0,35	2000	0,122
0,38	910	0,144
0,4	482	0,16
0,44	222	0,193
0,5	145	0,25
0,7	47	0,49
0,9	25	0,81
1	20	1
1,5	7,5	2,25

III. — *Intensité maxima dans le contact : 0,02 milliampère.*

Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
amp 0,72	10000	0,518
0,82	5000	0,67
0,92	2000	0,828
1	1200	1
1,13	730	1,277
1,34	400	1,796
1,75	160	3,063
2	120	4

la courbe de la figure 9 représente les résultats contenus dans le Tableau II, en portant en abscisses les carrés des intensités dans l'électro-aimant, c'est-à-dire

Fig. 9.



quantités proportionnelles aux pressions exercées au contact, et en ordonnées les résistances du contact. Comme ces résistances sont mesurées sans attendre qu'elles soient devenues complètement fixes, elles doivent être un peu trop grandes. Si l'on opère par pressions décroissantes, en disposant l'appareil comme je l'ai indiqué, en décrivant encore la courbe assez vite, sans attendre que les résistances aient tout à fait cessé d'augmenter pour une valeur de la pression, on aura au contraire des résistances un peu trop petites.

En résumé, la forme de la courbe est la même : la variation de la pression est faible pour les grandes pressions, et rapide quand on est au voisinage d'une pression nulle. Voici deux exemples :

I. — *Intensité maxima dans le contact : 0,3 milliampère.*

Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
amp		
0	10,9	0
0,3	10,9	0,09
0,8	11,9	0,64
1	13,9	1
1,1	23	1,21
1,2	44	1,44
1,25	62,5	1,56
1,3	105	1,69
1,35	282	1,82
1,4	985	1,96
1,45	supérieure à 10000	2,10
1,5	∞	2,25

II. — *Intensité maxima dans le contact : 0,02 milliampère.*

Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
amp		
0	20	0
0,5	20	0,25
1,2	35	1,44
1,3	50	1,69
1,4	180	1,96
1,5	∞	2,25

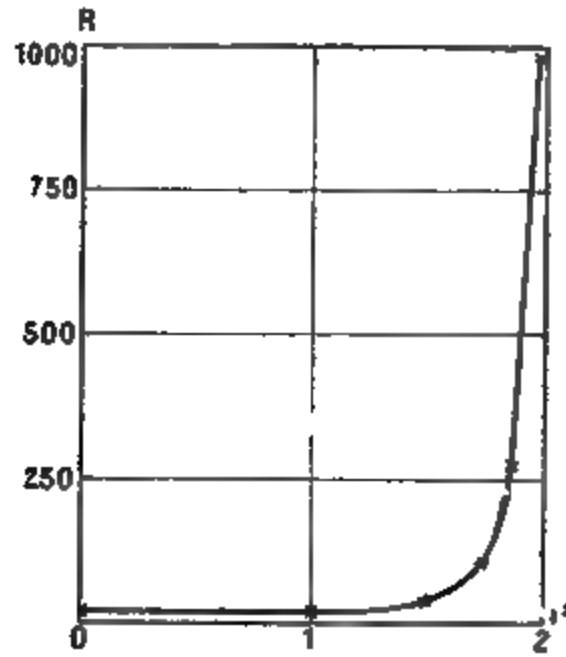
La courbe de la figure 10 correspond au Tableau I, en portant toujours en abscisses les carrés des intensités dans l'électro-aimant.

Enfin, après avoir fait croître la pression en augmentant l'intensité dans l'électro-aimant, on peut la diminuer de nouveau, en rediminuant l'intensité. On obtient une

A. BLANC.

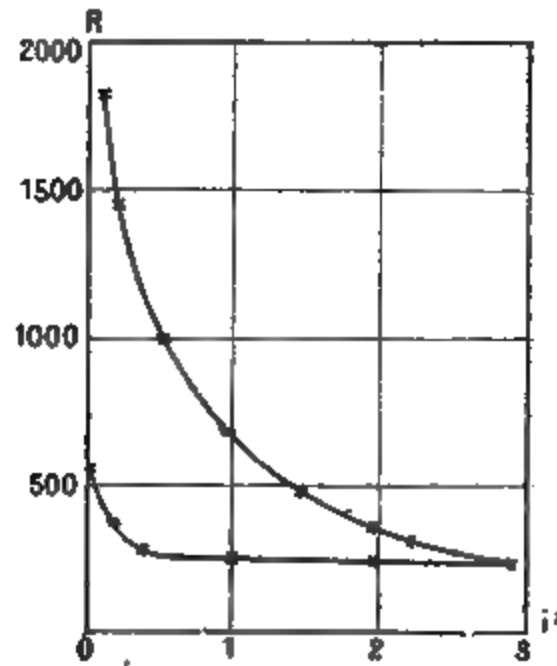
ième courbe, d'abord presque horizontale quand la
ion commence à décroître, et qui est tout entière

Fig. 10.



e au-dessous de la première, comme on peut le voir

Fig. 11.



les Tableaux suivants et sur la courbe de la figure 11
correspond au deuxième Tableau.

é maxima dans le contact . 0,3 milliampère.

ité mant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
	3600	0,12
	3200	0,16
	2900	0,25
	2200	0,49
	1880	0,64
	1450	1
	985	1,44
	700	1,96
	700	1
	770	0,64
	870	0,36
	925	0,25
	985	0,16
	1090	0,09
	1270	0

é maxima dans le contact . 0,9 milliampère

ité mant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
	1807	0,12
	1650	0,16
	1420	0,25
	1160	0,36
	1000	0,49
	733	0,81
	650	1
	485	1,44
	390	1,96
	342	2,25
	270	2,89
	275	1,96
	288	1,44
	297	1
	323	0,64
	362	0,36
	390	0,25
	428	0,16
	580	0

Ce fait n'est pas dû uniquement à ce que, en parcourant les deux courbes dans les deux sens, on n'attend pas que les résistances se soient fixées; on peut, en effet, revenir à une intensité bien plus faible que celle où le courant avait commencé à passer pour les intensités croissantes, sans que le courant cesse maintenant de passer. Le contact garde une résistance finie, fixe avec le temps quand on attend assez; *il y a donc dans le phénomène une partie irréversible.*

Cette diminution de pression irréversible ne peut pas être attribuée à une cohération produite par le courant qui sert aux mesures de résistance, son intensité est toujours trop faible pour qu'il puisse avoir une action sensible. D'ailleurs le même phénomène se produit si l'on va d'une pression faible à une pression plus forte et si l'on revient à la pression primitive, aucun courant ne passant dans le contact pendant ce temps. Exemple : l'intensité du courant étant de 0,9 ampère dans l'électro-aimant, la résistance du contact est de 489 ohms; on supprime le courant qui traverse le contact et l'on augmente graduellement l'intensité dans l'électro-aimant jusqu'à 2 ampères, puis on la ramène à 0,75 ampère, c'est-à-dire à une valeur plus faible que celle dont on était parti : la résistance du contact n'est plus que de 70 ohms.

Je me suis assuré d'autre part que l'hystérésis du noyau de l'électro-aimant ne pouvait intervenir; rien n'est changé au phénomène quand on envoie dans l'électro-aimant un courant alternatif à 42 périodes. On ne peut alors aller que jusqu'à des pressions assez faibles; si la pression est trop grande, il se produit dans le contact des vibrations qui rendent toute lecture du galvanomètre impossible. Toutefois la région où l'on peut faire facilement des lectures est assez étendue pour qu'on puisse voir que la courbe obtenue par diminution de pression présente les mêmes caractères. Exemple :

Intensité maxima dans le contact : 0,3 milliampère.

Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.
amp	
0	∞
0,8	supérieure à 10000
1,2	2200
1,4	1455
1,6	684
1,8	500
1,6	512
1,4	680
1,2	822
0,8	1272
0,4	1455
0	1576

Il n'y a pas non plus à faire intervenir un frottement dans l'appareil au moment où le contact s'établit, ou cesse, car la disparition ou l'établissement du contact se produisent pour la même intensité dans l'électro-aimant, quand on n'augmente pas sensiblement la pression entre les deux.

Enfin, pour examiner si des flexions se produisaient dans l'appareil, j'ai fixé à l'extrémité A du levier AB (*fig. 6*) un micromètre tracé sur verre, que j'examinais avec un microscope muni d'un oculaire à réticule. J'ai constaté qu'il fallait aller à des pressions beaucoup plus fortes que celles ordinairement employées pour avoir un déplacement du micromètre égal à $\frac{1}{50}$ de millimètre et que, dans tous les cas, le micromètre revenait exactement à sa position primitive quand la pression reprenait elle-même la même valeur.

Il faut donc conclure de ce qui précède que la modification qui se produit dans le contact sous l'influence de la pression ne disparaît pas complètement quand on

revient à une pression faible. *Elle a pour effet d'augmenter l'adhérence entre les surfaces métalliques.*

Or Shaw (¹) a étudié l'adhérence de deux surfaces métalliques avant et après la cohérence, et il a constaté qu'elle était toujours notablement plus grande après qu'avant. C'est une analogie de plus entre l'effet de la pression et celui du courant, d'autant plus qu'un choc fait disparaître la diminution de résistance qui subsiste après qu'on a soumis le contact à de fortes pressions, de même qu'il fait disparaître celle qui subsiste après qu'on l'a soumis à de fortes intensités.

Revenons au Tableau II de la page 17; la figure 9 ne contient pas tous les résultats de ce Tableau parce que l'échelle des ordonnées est trop grande; mais on voit cependant que le début de la courbe, pour les pressions voisines de zéro, correspond à une variation de la résistance en fonction de la pression beaucoup plus rapide que celle qui résulterait des formules de Hertz.

Il résulte de ce Tableau que le contact a dû s'établir pour une intensité dans l'électro-aimant voisine de 0,32 ou 0,31; prenons 0,31. Cette intensité n'est pas définie avec une très grande précision, mais cela n'est pas gênant dès qu'on l'a dépassée d'une quantité un peu notable. La pression au contact est proportionnelle au carré de l'intensité du courant de l'électro-aimant, diminué du carré de 0,31. Afin de représenter la courbe tout entière, nous porterons en abscisses les logarithmes de cette quantité proportionnelle à la pression, et en ordonnées les logarithmes de la résistance. On voit sur la courbe (*fig. 12*) que le coefficient angulaire de la tangente diminue en valeur absolue d'une manière régulière, et que, pour les derniers points, la courbe se confond déjà sensiblement avec une ligne droite. Le coefficient angulaire de cette

(¹) SHAW, *Philosophical Magazine*, t. I, 1901, p. 265.

eurs assez mal déterminé sur la courbe, est 1,09, ce qui correspondrait à une formule de

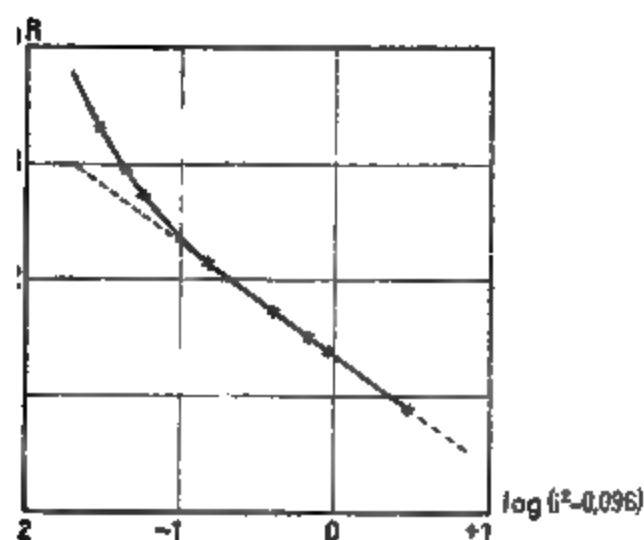
$$R = \frac{C}{p^{1,09}},$$

qui donne, comme nous l'avons vu,

$$R = \frac{C}{p^{1,07}}.$$

La formule de Meyer correspond à des pressions

Fig. 12.



entre 85^g et 1000^g, tandis que les derniers points de la courbe de la figure 14 correspondent à des pressions de 30^g à 40^g seulement, comme je l'ai reproduisant les mêmes résistances de contact d'un poids marqué placé sur le disque C (fig. 6). Ainsi la formule de Meyer s'applique parfaitement pour ces pressions, et notre courbe coïncide parfaitement avec la sienne.

. — Cohération pendant les variations de pression.

es analogies déjà indiquées entre l'action de la pression et la cohération se préciseront par l'étude de la façon dont une de ces actions modifie l'autre.

Supposons qu'on fasse croître progressivement la pression qui s'exerce sur le contact, de façon à commencer de décrire la courbe, puis qu'on cohère, soit en produisant une étincelle dans le voisinage, soit en soulevant le contact pendant un instant à un courant d'intensité suffisante. Il en résulte une diminution brusque de résistance; si l'on continue alors à augmenter la pression, on constate que *l'augmentation de la pression d'abord aucun effet* : la résistance reste constante pendant un temps notable et se remet ensuite à diminuer. On semble que *l'effet de la cohération a été de devancer celui de l'augmentation de pression*, de telle sorte que le dernier ne recommence à se produire que pour une augmentation de pression suffisante à partir du moment où l'on a cohéré le contact. Il est d'ailleurs indispensable d'faire varier la pression avec les plus grandes précautions, de façon à éviter les augmentations trop brusques et à-coups; sinon il peut arriver parfois qu'il se produise une décohération légère : la résistance, après être restée constante, augmente un peu, puis se remet à diminuer. Ceci ne se produit jamais quand l'augmentation de pression est assez lente : la diminution de résistance produite par la cohération est acquise pour la pression, et celle-ci se contente de la pousser plus loin quand elle devient suffisante pour cela.

La partie horizontale de la courbe est d'autant plus nettement marquée que la cohération qui la précède a été plus notable. Voici quelques séries de mesures :

ité maxima dans le contact : 0,02 milliampère.

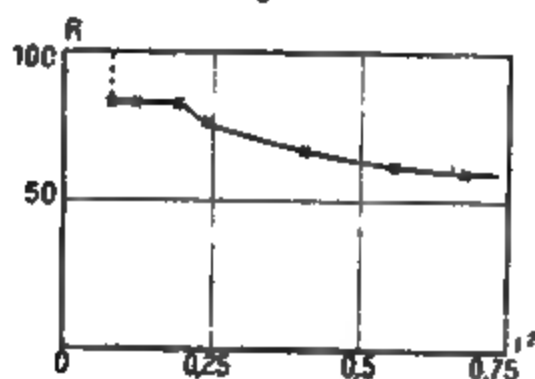
ité mant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
	10000	0,0625
	2500	0,073
<i>tion</i>		
	84	0,073
	84	0,09
5	84	0,105
	84	0,16
5	76,5	0,225
5	69,4	0,39
	62,3	0,56
5	50,9	0,68
	34,7	0,81
	26,7	1
	24	1,21
	10	1,44

ité maxima dans le contact : 0,02 milliampère.

ité s aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
15	10000	0,0506
<i>itiam</i>		
15	45,4	0,0506
	45,4	0,09
i	45,4	0,122
	42,7	0,16
	40	0,25
	38,6	0,36
i	34,7	0,56
	29,4	1
	26,6	1,44
	24	1,69
	18,9	2,25

ourbe de la figure 16 correspond au premier Ta-
en portant en abscisses les carrés des intensités
lectro-aimant.

Fig. 13.

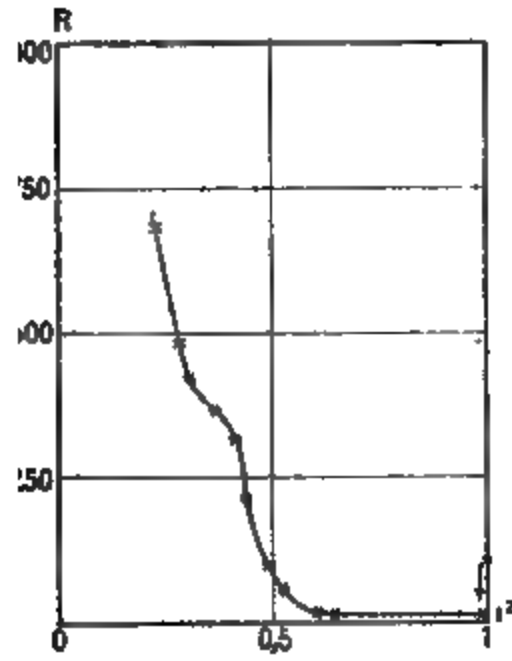


remarque importante à faire, c'est que la résistance
mucoup plus stable après la cohération qu'avant.
si l'on met sur la table qui porte le cohéreur un
n entretenu électriquement, la résistance est très
e quand la pression est encore faible; mais elle
très fixe pour la même pression dès qu'elle a été
, par exemple par une étincelle éclatant dans le
ge.

- On peut encore cohérer le contact pendant qu'on
e progressivement la pression, en diminuant l'in-
du courant qui passe dans l'électro-aimant; la ré-
e tombe brusquement, puis, quand on continue à
er la pression, elle reste un moment presque
ite *comme elle le fait lorsqu'on commence à*
en arrière après être allé jusqu'à une pres-
sez grande, et elle se remet ensuite à augmenter
façon continue, si l'on fait varier la pression avec
ion, sans qu'il se produise jamais de décohération ou
tion brusque. Quand la cohération a été notable,
be présente seulement un léger coude, dû à ce
modification du contact produite par la cohération,
stable, disparaît la première, et qu'on a ensuite
ntation de résistance ordinaire par diminution de

sauf ce coude, qui s'atténue d'ailleurs si
et moins grande et si l'on fait varier la
tement, on ne peut distinguer l'augmen-
tance due à la décohération de celle qui
diminution de pression.

Fig. 14.



on peut voir sur les Tableaux suivants et
sur la figure 14, qui correspond au Ta-

bleau maxima dans le contact : 0,3 millampère.

I.		
Intensité	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
0,3	95,8	1
0,4	1,5	1
0,5	2	0,61
0,6	11,8	0,61
0,7	30	0,56
0,8	60	0,525
0,9	119	0,49

I (suite).

Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
0,66	211,5	0,43
0,64	326,5	0,41
0,6	391,4	0,36
0,56	418	0,31
0,54	484	0,29
0,51	700	0,26

II.

Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
1,275	172	1,62
<i>Cohération</i>		
1,275	1,5	1,62
1,09	5	1,19
1	19	1
0,95	40	0,90
0,9	118	0,81
0,88	234	0,77
0,86	331	0,74
0,85	604	0,72
0,84	953	0,70
0,78	1454	0,61
0,74	1758	0,55
0,68	4000	0,46

En somme, on peut conclure de ce qui précède qu'il se produit dans l'action de la pression des phénomènes qu'on ne peut expliquer par les seules propriétés élastiques. A la déformation élastique s'ajoute en chaque point de contact une modification spéciale qu'il est naturel de localiser dans les couches de passage dont il faut admettre l'existence à la surface des métaux.

D'autre part, puisque l'action de la pression présente des analogies étroites avec le phénomène de la cohération,

amenés à penser que la cohéation est elle-même la production de la même modification. La dernière, elle doit consister en une soudure de passage par diffusion, de telle sorte que, finalement, les propriétés du métal tendent à devenir les mêmes que dans les couches profondes.

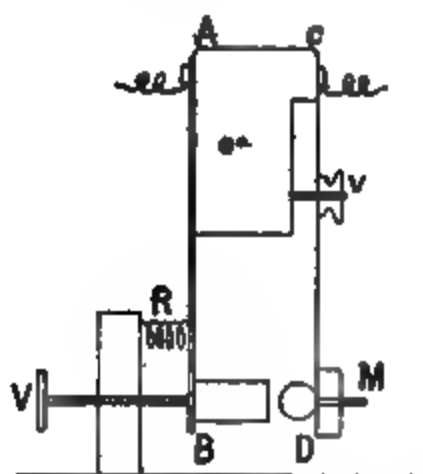
CHAPITRE V.

DU COURANT SUR LA RÉSISTANCE DE CONTACT.

— Appareil et méthode de mesure.

L'appareil étudié est réalisé entre une bille d'acier et un cylindre en fer. Après plusieurs essais, je me suis arrêté sur un montage suivant qui permet un réglage facile : un cylindre en fer ou de fibre, mobile autour d'un axe horizontal, est fixé à l'extrémité d'une lame rigide AB un

Fig. 15.



de fer d'acier dont la base a été parfaitement lisse; le bloc isolant porte en outre une lame formant ressort, terminée par une bille d'acier au centre. Quand le ressort CD est vertical, la bille ne touche pas le cylindre; on peut l'en amener très

près en agissant sur la vis v . On achève de réaliser le contact en inclinant tout le système autour de l'axe O à l'aide de la vis V qui agit sur la lame AB : le ressort fléchit simplement par le poids de la bille et la pression dépend de l'inclinaison. Si le poids de la bille est insuffisant, on peut ajouter en M une masse additionnelle, qui permet d'obtenir des pressions plus fortes. Un ressort à boudin R ramène le système en arrière quand on dévisse la vis V .

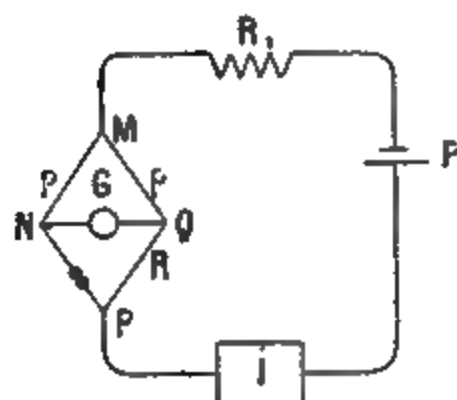
Le cylindre et la bille étaient polis avec le plus grand soin, d'abord au papier d'émeri fin, puis au rouge d'Angleterre et enfin essuyés avec une peau de chamois. Ce polissage était répété fréquemment, de façon que les surfaces fussent toujours très brillantes et dépourvues d'oxydation; le réglage de la pression pour obtenir de fortes résistances est alors plus délicat que si les surfaces sont légèrement oxydées, mais on se trouve dans des conditions mieux définies. On pouvait d'ailleurs obtenir facilement, avec le dispositif précédent, des résistances de plusieurs milliers d'ohms.

Il est essentiel de mettre le contact à l'abri des trépidations qui produiraient des perturbations considérables. Pour cela l'appareil était porté par un trépied lourdement chargé, reposant, par l'intermédiaire de cales épaisses de caoutchouc, sur un sol très stable; les fils qui amènent le courant au contact, étaient fixés au plafond sur une grande partie de leur longueur, avant de rejoindre les appareils de mesure.

On mesure la résistance du cohéreur par la méthode ordinaire du pont de Wheatstone, et c'est le courant même qui sert à la mesure qui agit sur le cohéreur et fait varier sa résistance. Ce courant est fourni par un accumulateur d'une force électromotrice de 2^{volts} ; afin de pouvoir faire varier son intensité, on a intercalé entre l'accumulateur et le pont une boîte de résistance à plots R_1 , dont on peut

la résistance très rapidement; les deux branches du pont ont la même résistance ρ , le trouve en C, et l'on établit l'équilibre en

Fig. 16.



une valeur convenable R à la résistance de la . Enfin un inverseur I permet de changer le courant dans le pont tout entier, et par conséquent le cohéreur C .

Quand l'équilibre est établi, la résistance du cohéreur ρ , de plus il est facile de connaître l'intensité i qui traverse le contact, ainsi que la différence e qui existe de part et d'autre de ce contact. Et la force électromotrice de l'accumulateur,

$$i = \frac{E}{2R_1 + \rho + R},$$

équivalent,

$$e = \frac{ER}{2R_1 + \rho + R}.$$

Cette méthode présente un avantage sur celles où le courant sert à mesurer la résistance du cohéreur est le courant qui agit sur cette résistance; c'est la résistance pendant la cohération même et on peut suivre toutes ses variations. L'intensité du courant qui traverse le contact n'a jamais dépassé $\frac{1}{10}$ d'ampère, ce qui est suffisant.

Quand, en agissant sur la boîte de résistance R , on augmente l'intensité du courant qui passe dans le cohéreur, la résistance de celui-ci diminue, et c'est ce phénomène qu'il s'agit d'étudier.

II. — Variation de la résistance avec le temps pour une intensité donnée.

Un premier caractère du phénomène, c'est que le temps y intervient d'une façon très importante.

Le contact ayant été réglé de façon à avoir une grande résistance, on établit brusquement à travers ce contact un courant d'intensité déterminée, en diminuant la résistance R , de la boîte à plots. La résistance du contact tombe presque instantanément à une valeur beaucoup plus faible, et elle continue à diminuer peu à peu, d'abord rapidement, puis plus lentement, en paraissant tendre vers une limite. Ce sont les caractères que nous avons déjà constatés avec la pression (Chap. IV). On peut suivre cette diminution progressive pendant plusieurs heures ⁽¹⁾. On ne s'astreint pas à rétablir l'équilibre dans le pont de Wheatstone à chaque mesure; cela prendrait du temps et exigerait qu'on interrompît et rétablît le courant, ce qui pourrait influencer sur la vitesse de variation de la résistance. On détermine par quelques essais préliminaires de quel ordre est la résistance qu'il s'agira de suivre, et l'on met sur le pont une résistance telle que la tache du galvanomètre se trouve, après que le courant sera établi, dans les limites de l'échelle. On note simplement les positions successives de cette tache, et l'on en déduit ensuite les résistances correspondantes en mettant à la place du cohéreur une boîte de résistances marquées. Malgré tout il est impossible de tracer le début de la

(¹) L'échauffement ordinaire par le passage du courant, auquel on pourrait songer, aurait pour effet d'augmenter la résistance.

courbe, la tache se déplaçant trop rapidement; on ne peut commencer à faire de lecture que 2 ou 3 secondes après que le courant a commencé de passer. Quand la chute de résistance a considérablement diminué, il apparaît des irrégularités dans la courbe, qui sont dues à l'influence des trépidations qu'on ne peut jamais éliminer complètement. L'effet des trépidations très légères est de faciliter la diminution de la résistance.

Ainsi, la résistance initiale étant de plusieurs milliers d'ohms, on établit à travers le contact un courant de $\frac{1}{25}$ d'ampère; la résistance tombe vers 121^{ohms} et l'on a, à partir de l'instant où l'on peut faire la première lecture, les valeurs suivantes :

$$i = \frac{1}{25} \text{ d'ampère.}$$

Temps.	Résistance.
m	
0	121
5	118
10	115,5
22	112
29	108,6
33	108
150	107,5

Il apparaît dans cet exemple, où l'observation a été prolongée pendant 2 heures 30 minutes, quelques irrégularités; mais la variation est toujours très régulière pendant les premières minutes, comme le montrent les exemples suivants :

$$\text{I. — } i = \frac{1}{120} \text{ d'ampère.}$$

Temps.	Résistance.
0 seconde	46,4
15 secondes	43,1
30 »	42
45 »	41,4
1 minute	40,9

A. BLANC.

I (suite). — $i = \frac{1}{12}$ d'ampère.

Temps.	Résistance.
2 minutes	39,9
3 »	39,1
4 »	38,6
5 »	38,3
6 »	37,9

II. — $i = \frac{1}{20}$ d'ampère.

Temps.	Résistance.
0 seconde	19,7
15 secondes	»
30 »	18,4
45 »	18,2
1 minute	17,6
2 minutes	17,1
3 »	16,5
4 »	16,4
5 »	16,2
6 »	16,1

III. — $i = \frac{1}{30}$ d'ampère

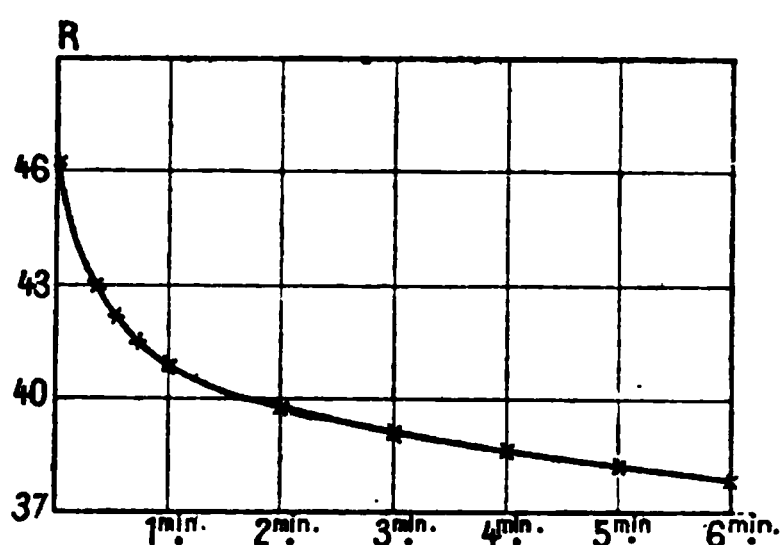
Temps.	Résistance.
0 seconde	8,9
15 secondes	8,4
30 »	8,2
45 »	8,1
1 minute	8
2 minutes	7,8
3 »	»
4 »	7,7
5 »	»
6 »	7,6

la courbe de la figure 17 représente la variation de la résistance quand $i = \frac{1}{120}$ d'ampère.

Il faut remarquer que la forme de ces courbes doit dépendre toujours de la manière dont se produit avec le temps la variation, quelle qu'elle soit, qui amène la diminution

de résistance, et d'autre part de la manière dont la résistance diminue en fonction de cette modification.

Fig. 17.



I. Quand on a attendu assez longtemps, et que la résistance est devenue à peu près fixe, si l'on revient à une intensité plus faible, le cohéreur prend une résistance qui n'est pas la même, comme nous le verrons, que celle qu'il avait pour l'intensité maxima à laquelle il a été soumis, mais qui est parfaitement fixe; le temps n'a aucune influence, et la résistance n'a aucune tendance à augmenter, même en attendant plusieurs heures.

Ainsi la résistance du cohéreur étant de 510 ohms quand la résistance de la boîte à plots est de 10000, ce qui correspond à $i = \frac{1}{10000}$ d'ampère, on fait passer dans le contact un courant de $\frac{1}{100}$ d'ampère, jusqu'à ce que la résistance soit à peu près constante. Elle est alors égale à 27^{ohms}, 5; si l'on rétablit l'intensité primitive, elle est de 22 ohms, et elle garde désormais cette valeur, si bien qu'elle est encore rigoureusement de 22 ohms, après 5 heures. Je pourrais citer de nombreux exemples de cette fixité.

En outre, la nouvelle résistance est beaucoup plus stable que la grande résistance primitive. Tandis que celle-ci était très sensible aux moindres trépidations, et même aux ondes sonores un peu fortes qui arrivaient sur

érateur, la résistance faible obtenue par le passage du courant ne bouge que par un choc assez énergique et, quand elle bouge, elle n'oscille jamais autour de sa valeur, elle remonte brusquement à une valeur beaucoup plus grande, de même ordre que celle d'où on était primitivement parti.

Quand un courant d'intensité déterminée a cessé d'agir sur le cohéreur et que la résistance est devenue nulle, si l'on augmente l'intensité, une nouvelle chute progressive se produit, faisant tendre la résistance vers une nouvelle limite inférieure à la première. Cette nouvelle chute présente les mêmes caractères que la précédente : sa vitesse diminue très rapidement; sa grandeur et sa vitesse moyenne sont d'autant plus grandes que l'augmentation de l'intensité est elle-même plus grande.

Si l'on modifie l'intensité avant que la résistance ne tende à diminuer, on constate que sa vitesse de chute varie avec l'intensité; elle diminue si l'intensité diminue, et devient nulle si la diminution de l'intensité est suffisante.

On réservera le nom de *cohération* à la diminution de la résistance qui se produit progressivement pendant le passage du courant, et nous pouvons conclure de ce qui précède que la cohération est irréversible et qu'elle subsiste du moins dans le cas de l'acier, quand la cause qui l'a produite a disparu.

III. — Résistance avant la cohération.

Si l'on part d'une faible intensité du courant, de sorte que la vitesse de cohération soit très faible, et qu'on augmente cette intensité graduellement, la résistance ne varie que peu; supposons qu'on n'augmente pas trop l'intensité et qu'on revienne en arrière : la résistance qui est,

RANCE AU CONTACT, COHÉRATION.

avons vu, très fixe en fonction du temps d l'intensité diminue, mais en prenant ces res aux premières. La différence est d'e, qu'on est allé jusqu'à des intensités p ce qui résulte du Tableau suivant, où ésistance sur la boîte à plots, R la rés ur, et i l'intensité du courant qui le t

	R.	i .
o	2560	$\frac{1}{11330}$
o	2100	$\frac{1}{8100}$
o	1870	$\frac{1}{6000}$
o	2100	$\frac{1}{8100}$
o	2350	$\frac{1}{11200}$
o	2100	$\frac{1}{8100}$
o	1850	$\frac{1}{6000}$
o	355	$\frac{1}{1200}$
o	700	$\frac{1}{2500}$
o	770	$\frac{1}{7430}$
o	820	$\frac{1}{10460}$

ser que la différence entre les deux rés s pour la même intensité est due à s'est effectuée pendant le temps nécessa our le vérifier, on va d'une intensité fai plus grande, en n'établissant cette dernie i temps très court : on donne un coup t ar laquelle le courant de l'accumulato ont ; la tache du galvanomètre est lancée e qui correspond à une diminution de ne vivacité qui montre bien que ce n' . de self-induction. En revenant ensu imitive, on retrouve la résistance pri e le passage du courant maximum ait de mps. La durée de ce courant doit être d'

is courte que son intensité est plus grande. Voici
 s exemples pris au hasard :

I.			II.		
	R.	i.	R ₁ .	R.	i.
	2950	$\frac{1}{11500}$	10000	1370	$\frac{1}{10730}$
très } court. }	diminue	»	5000 court.	1140	$\frac{1}{5620}$
	2950	$\frac{1}{11500}$	10000	1340	$\frac{1}{10720}$
	2950	$\frac{1}{11500}$	5000 court.	1140	$\frac{1}{5620}$
ngt.	2150	$\frac{1}{6100}$	10000	1340	$\frac{1}{10720}$
	2890	$\frac{1}{11600}$	5000 longt.	1100	$\frac{1}{5600}$
			10000	1300	$\frac{1}{10700}$

III.			IV.		
	R.	i.	R ₁ .	R.	i.
	162	$\frac{1}{630}$	1000	281	$\frac{1}{1100}$
is } rt. }	diminue	»	500 { très } { court. }	diminue	»
	161	$\frac{1}{630}$	1000	280	$\frac{1}{1100}$
t.	145	$\frac{1}{570}$	500 longt.	128	$\frac{1}{615}$
	151	$\frac{1}{625}$	1000	145	$\frac{1}{1120}$
			500	128	$\frac{1}{615}$

, antérieurement à toute cohération, la résis-
 du contact dépend d'une manière réversible de
 sité du courant qui le traverse; elle diminue
 l'intensité augmente.

IV. — Résistance après la cohération.

id la cohération est terminée pour un courant d'in-
 donnée, et qu'on revient à des intensités plus
 nous avons vu (p. 37) que la résistance est dé-
 très stable; les trépidations légères et les ondes
 pas trop intenses n'ont aucun effet, ce qui rend
 ares plus faciles et plus sûres.

la résistance varie avec l'intensité, et d'une ma-
 éversible; il n'y a pas trace d'hystérésis quand on

passé deux fois par les mêmes valeurs de l'intensité, soit dans le sens des intensités croissantes, soit dans le sens des intensités décroissantes.

La manière dont la résistance cohérée dépend de l'intensité se modifie à mesure qu'on pousse la cohération plus loin, en faisant passer dans le contact des courants d'intensité de plus en plus grande.

1° *Si la cohération est faible*, la résistance augmente quand l'intensité diminue : elle garde le caractère qu'elle avait, comme nous venons de le voir, avant toute cohération.

2° *Si la cohération est grande*, le sens de la variation est changé : la résistance diminue quand l'intensité diminue. Cette dernière variation n'est jamais très grande, et disparaît à peu près complètement pour les cohérations très fortes. Ces deux cas se présentent dans les exemples suivants, qui montrent en même temps l'absence complète d'hystérésis.

I.			II.		
R_1 .	R.	i .	R_1 .	R.	i .
1000	620	$\frac{1}{1360}$	1000	310	$\frac{1}{1200}$
300 longt.	266	$\frac{1}{480}$	100 longt.	45	$\frac{1}{172}$
500	269	$\frac{1}{680}$	300	41,5	$\frac{1}{370}$
1000	275	$\frac{1}{1180}$	500	40,5	$\frac{1}{570}$
500	268,5	$\frac{1}{680}$	1000	40	$\frac{1}{1070}$
300	265,5	$\frac{1}{480}$	500	40,5	$\frac{1}{570}$
500	268	$\frac{1}{680}$	300	41,5	$\frac{1}{370}$
1000	275	$\frac{1}{1180}$	100	45	$\frac{1}{172}$
500	268,5	$\frac{1}{680}$	300	41,5	$\frac{1}{370}$
300	266	$\frac{1}{480}$	500	40,5	$\frac{1}{570}$
500	268,5	$\frac{1}{680}$	1000	40	$\frac{1}{1070}$
1000	275	$\frac{1}{1180}$			
500	269	$\frac{1}{680}$			
300	266	$\frac{1}{480}$			
500	268,5	$\frac{1}{680}$			
1000	275	$\frac{1}{1180}$			

age du premier mode de variation au deuxième une façon absolument continue, de sorte que, à degré de cohérence convenable, la résistance se maintient constamment constante quand l'intensité du courant varie. C'est ce que montre l'exemple suivant :

R_1 .	R.	i .
9000	2500	$\frac{1}{10300}$
20	22,5	$\frac{1}{81}$
50	20,5	$\frac{1}{110}$
100	20,25	$\frac{1}{130}$
500	19,75	$\frac{1}{500}$
1000	19,75	$\frac{1}{1000}$
10000	20	$\frac{1}{10000}$

En résumé, la variation réversible de résistance en fonction de l'intensité se prolonge avec le même caractère au-delà de l'intensité qui a servi à cohérer le contact, pourvu qu'on laisse passer le courant que pendant un temps ; sinon la cohérence recommence à se produire, et il résulte une chute réversible de résistance qui est aussi une variation réversible.

Quand on en est au deuxième mode de variation de la résistance quand l'intensité augmente, que l'on dépasse l'intensité maxima précédemment atteinte, on trouve d'abord une résistance plus élevée, puis elle se met à diminuer progressivement pour tendre vers une résistance finale plus faible. Voici un exemple de

R.	i .
69	$\frac{1}{10300}$
{ La résistance part d'une valeur supérieure à 70 et tombe progressivement à 51,5 }	$\frac{1}{175}$
{ R part de 52.3 et diminue progressivement }	»

Enfin, on peut constater directement le passage continu du premier mode de variation de la résistance au deuxième; il suffit de soumettre le contact à des intensités croissantes en ayant soin de revenir en arrière, toutes les fois que l'on passe à une intensité un peu plus grande, de façon à noter la façon dont se comporte la résistance à ce degré de cohération. On voit alors la variation dans le premier sens s'atténuer peu à peu, puis la résistance devenir constante et enfin varier en sens contraire.

I.

R_1 .	R.	i . (milliampères).	R_1 .	R.	i (milliampères).
10000	1370	0,093	400	112,0	1,97
5000	1100	0,18	200	76	3,47
10000	1300	0,093	300	79	2,57
1000	527	0,76	{ 100	40,5	5,88
5000	975	0,18		38,5	3,71
500	162	1,58	80	37,5	6,75
1000	197	0,87	100	34,5	5,98
400	145	1,91	50	28	8,62
500	151	1,60	80	25,5	7,04
300	107	2,48			

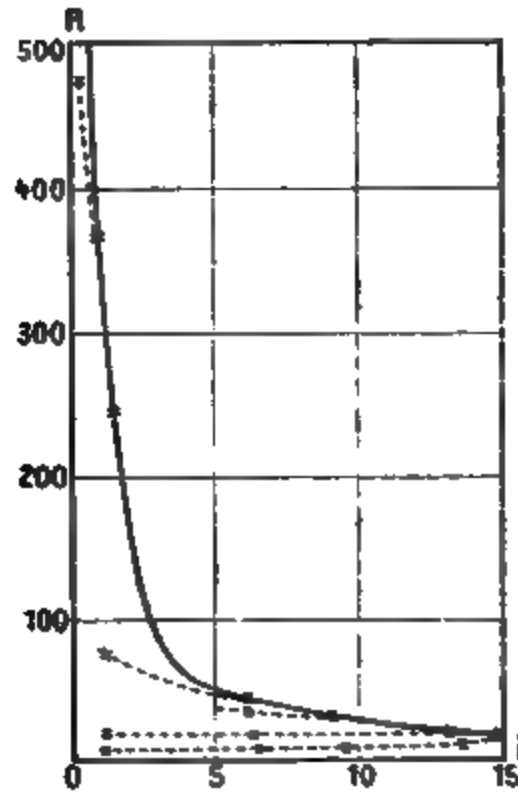
II.

R_1 .	R.	i . (milliampères).	R_1 .	R.	i (milliampères).
10000	840	0,095	100	36	5,95
5000	670	0,185	50	32,5	8,62
1000	370	0,810	{ 20	20,5	12,5
5000	460	0,190		19,75	9,09
10000	470	0,096	100	20,25	6,25
5000	460	0,405	1000	20,5	0,94
1000	362	0,812	10	16,5	14,7
500	255	1,47	20	15,5	12,9
100	43,5	5,84	50	14,75	9,34
500	76,5	1,70	100	14,5	6,36
100	43,5	5,84	1000	14	0,94
50	32,5	8,62	10000	14	0,099

La courbe de la figure 18 correspond au Tableau II. La

ait plein représente la résistance limite en intensité; les courbes en traits discontinus

Fig. 18.



a façon dont s'amorce, en chaque point de cédente, la courbe qui représente la variation de la résistance après la cohérence.

, on peut dire que la résistance du contact en fonction de l'intensité du courant qui le traverse varie de deux sortes :

on établit, pour la première fois, une intensité au-dessous de laquelle, sans le contact, la résistance diminue avec le courant jusqu'à atteindre une résistance limite qui dépend de l'intensité du courant. Cette diminution de résistance est *irréversible*.

Le contact n'a pas encore été cohéré ou quand la cohérence est terminée pour une certaine intensité et on considère que des intensités plus faibles, sa résistance se fixe avec le temps, mais dépend, *d'une manière*, de l'intensité du courant. Elle diminue

quand l'intensité augmente si la cohération est nulle ou faible; elle augmente quand l'intensité augmente si la cohération est suffisamment avancée; et le passage d'un mode de variation à l'autre se fait d'une façon absolument *continue*.

V. — Effet du changement de sens du courant.

On peut se demander si le changement du sens du courant qui traverse le cohéreur produit une variation de sa résistance.

I. On constate d'abord que le fait de changer le sens du courant ne produit aucun effet toutes les fois que la résistance du cohéreur est fixe par rapport au temps, c'est-à-dire quand il est soumis à des intensités trop faibles pour que la cohération se produise ou bien quand, la cohération ayant été produite par une intensité déterminée, on est revenu à des intensités plus petites. Voici un exemple :

R_1 .	R.	i .	R_1 .	R.	i .
+ 10000	497	$+\frac{1}{10300}$	+ 500	73	$+\frac{1}{886}$
+ 5000	490	$+\frac{1}{5300}$	+ 1000	74	$+\frac{1}{1090}$
— 5000	490	$-\frac{1}{5300}$	— 1000	74	$-\frac{1}{1090}$
— 1000	378	$-\frac{1}{1240}$	— 500	72	$-\frac{1}{886}$
— 500	283	$-\frac{1}{890}$	— 100	60	$-\frac{1}{180}$
			(un instant)		
— 5000	490	$-\frac{1}{5300}$	— 500	57	$-\frac{1}{578}$
— 10000	497	$-\frac{1}{10300}$	— 1000	56,5	$-\frac{1}{1080}$
+ 10000	497	$+\frac{1}{10300}$	+ 1000	56,5	$+\frac{1}{1080}$
+ 5000	490	$+\frac{1}{5300}$	+ 500	57	$+\frac{1}{578}$
+ 100	66	$+\frac{1}{183}$	+ 100	59,5	$+\frac{1}{180}$
(un instant)					

Dans ce Tableau les signes + et — représentent les deux sens du courant; chaque changement de signe correspond à un changement de sens.

II. Mais, quand la résistance du contact est en train de diminuer avec le temps, *chaque changement de sens du*

une action très nette. On commence par s'assurer d'interrompre le courant et de le rétablir aucun effet appréciable ni sur la résistance, ni avec laquelle elle diminue. En inversant enant, on constate que les premières inversions toujours une diminution de la résistance r. La vitesse de la diminution de résistance, être très faible quand le courant passait dans itif, devient subitement beaucoup plus grande range le sens, comme si l'on avait établi dans ne intensité notablement plus grande.

inversions suivantes, la chute de résistance r chaque inversion diminue peu à peu, le phé- ténue et il finit par se produire au contraire, sion, une légère augmentation, d'ailleurs très résistance; cette dernière passe par un maxi- u marqué et se remet à diminuer lentement. nt, la cohération est très avancée; en atten- un peu, la cohération est à peu près complè- inée, et l'inversion du courant ne produit effet.

Tableaux suivants, les signes + et — repré- ore les deux sens du courant. Après chaque t attend que la résistance ne varie plus que nt et l'on produit alors une inversion nouvelle.

I. — $i = 5,4$ milliampères

du courant.	Résistance.
+	80 diminution très lente
mpu et rétabli	80
—	Chute rapide à 70
+	Chute à 66
—	{ Augmentation très lente à 69; puis diminution lente à 66
+	{ Augmentation lente à 68, puis diminution lente

II. — $i = 8$ milliampères.

Sens du courant.	Résistance.
+	50,4 diminution lente
+ interrompu et rétabli	50,4
—	Chute rapide à 37
+	Chute à 34
—	{ Augmentat. à 36,5, puis diminution à 34,3
+	
—	Chute lente à 32
—	Augmentation à 34
+	32,3 à peu près fixe

III. — $i = 16$ milliampères.

Sens du courant.	Résistance.
+	24
+ interrompu et rétabli	24
—	Chute à 19
+	Chute à 17
—	{ Augmente à 18 et se remet à diminuer lentement
+	
—	Redescend à 17
—	Augmente à 17,5

On voit sur ces exemples que les diminutions de résistances produites par les premières inversions sont assez importantes puisqu'elles peuvent dépasser le cinquième de la résistance totale. Les augmentations qu'on constate vers la fin de la cohération sont beaucoup plus faibles.

Il peut arriver que, lorsqu'on rétablit un sens du courant, il se produise déjà une augmentation, tandis que, lorsqu'on passe au sens inverse, il se produit encore une chute de résistance. Le Tableau II présente un exemple de ce fait. On dirait que chaque sens du courant agit indépendamment de l'autre, de sorte que l'un peut être en avance sur l'autre.

L'augmentation de résistance qu'on constate vers la fin du phénomène n'est que temporaire; la résistance se

à diminuer et, si on lui laisse le temps, elle peut re des valeurs plus faibles qu'avant l'inversion.

On modifie l'intensité du courant pendant les variations de la résistance, on augmente ou l'on diminue la valeur de ces variations suivant qu'on augmente ou qu'on diminue l'intensité du courant, mais l'allure de la variation est la même.

En somme, le sens du courant n'a d'influence que sur le phénomène de la cohérence, il n'en a pas sur la résistance avant ou après la cohérence. Cette influence contribue à provoquer une chute notable de la résistance pour les premières inversions, et une augmentation légère pour les inversions suivantes, alors que la cohérence est déjà avancée. Ces deux phénomènes doivent se superposer pendant les premières inversions; mais, comme la chute est plus notable que l'augmentation, celle-ci se trouve complètement masquée, puis, le phénomène de diminution s'atténue plus rapidement que l'autre, l'augmentation apparaît à son tour. Enfin tout disparaît quand la cohérence est tout à fait terminée.

Dans tous les cas, ces variations par suite du changement de sens du courant doivent avoir une grande importance au point de vue de la théorie du cohéreur.

Les faits précédemment exposés expliquent les expériences récentes de Fisch (¹), qui a montré que la modification produite par un courant alternatif est plus grande, à force électromotrice efficace égale, et comme plus tôt. Il est vrai qu'il faudrait peut-être faire varier surtout la force électromotrice maxima.

FISCH, *Journal de Physique*, 4^e série, t. III, 1904, p. 350, et *Revue électrique*, 7 janvier 1905, p. 11.

VI. — Variation de la résistance limite avec l'intensité.

Il nous reste à voir comment varie la résistance limite vers laquelle tend avec le temps la résistance du cohéreur pour une intensité cohératrice donnée, quand on fait varier cette intensité.

Quand l'intensité est très faible, la résistance du cohéreur est constante; puis elle se met à diminuer; la courbe descend assez rapidement d'abord, puis de moins en moins vite, et la résistance tend à redevenir constante.

I.

R_1 .	R.	i (milliamp.).	e (volts).
11110	121	0,089	0,010
8000	121	0,123	0,015
510	106	1,63	0,172
310	91,5	2,46	0,224
110	69,5	5,15	0,35
100	67	5,4	0,36
90	65	5,81	0,38
70	60,5	6,66	0,40
50	55,6	7,81	0,44
30	50	9,52	0,48
20	46,5	10,7	0,49
10	41	12,5	0,48

II.

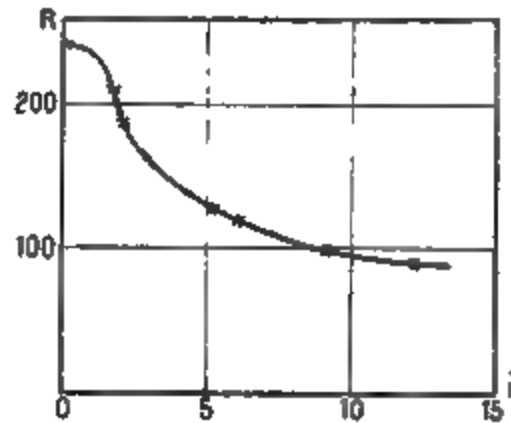
R_1 .	R.	i (milliamp.).	e (volts).
1110	49,5	0,84	0,042
510	47	1,71	0,08
110	36,5	5,61	0,20
80	33,6	6,80	0,23
50	28,5	8,76	0,248
30	22,5	11	0,246
10	18,5	14,5	0,27
5	18	15,6	0,28
0	16,3	17,2	0,28

III.

R_1 .	R .	i . (milliamp.).	e (volts).
110	74	0,83	0,06
510	67	1,79	0,12
110	37	7,56	0,28
80	30	10	0,30
50	17	15,2	0,26
30	11,5	24,3	0,28
20	7,75	33,5	0,26
10	4,66	54,7	0,26
5	3,5	74,2	0,26

Tableaux donnent, pour chaque valeur R_1 de la boîte à plots, la résistance R du cohéreur, l'intensité i du courant qui le traverse, et la différence de potentiel ($e - iR$) qui existe de part et d'autre du contact. On vient d'augmenter l'intensité i , en diminuant R_1 , on, avant de mesurer R , d'attendre que la résistance du cohéreur soit devenue à peu près fixe. La courbe de la figure 19 correspond au Tableau I;

Fig. 19.

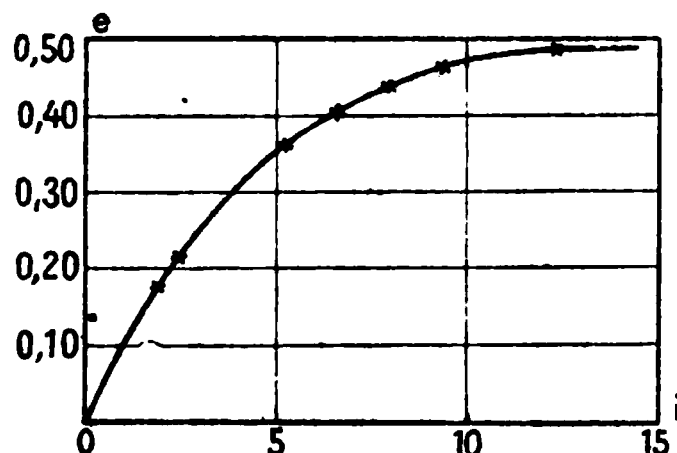


l'intensité est suffisante, cette courbe se confond avec une hyperbole équilatère; on peut voir en effet, sur les tableaux précédents, que le produit $iR = e$ devient sensiblement constant. Autrement dit, pour une intensité suffisante, la résistance limite du cohéreur

est inversement proportionnelle à l'intensité du courant qui le traverse.

Si l'on représente les variations de e en fonction de i , on a la courbe de la figure 20. La résistance correspon-

Fig. 20.



dant à chaque point est égale au coefficient angulaire de la droite qui joint ce point à l'origine; au début, tant que la résistance est constante, la courbe se confond avec une droite passant par l'origine, puis elle s'incurve et devient horizontale, quand la différence de potentiel est constante.

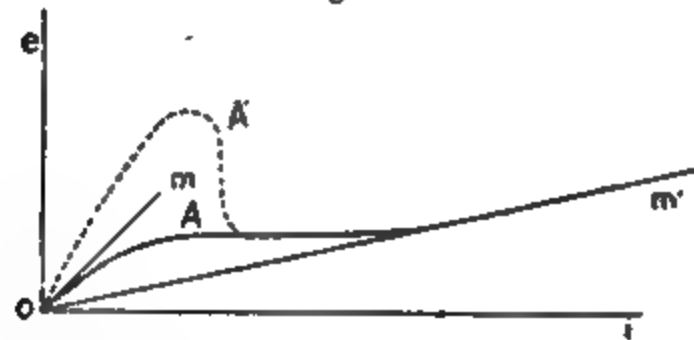
Guthe et Trowbridge ⁽¹⁾, qui ont constaté les premiers l'existence de cette différence de potentiel constante, l'ont appelée *force électromotrice critique*. Plus récemment, Robinson ⁽²⁾ a trouvé que la différence de potentiel pouvait atteindre d'abord des valeurs bien supérieures à la force électromotrice critique, pour tomber brusquement à cette valeur, quand on atteint une certaine intensité. On aurait la courbe A' de la figure 21. Je n'ai jamais rien constaté de tel quand le cohéreur était bien à l'abri des trépidations; les courbes étaient toutes parfaitement continues. Mais on peut provoquer à coup sûr une chute analogue à celle dont parle Robinson en frôlant avec le doigt le support qui porte le contact. D'ailleurs des irrégularités peuvent encore se produire, si l'on passe d'une

(¹) GUTHE et TROWBRIDGE, *Phys. Rev.*, t. II, 1901.

(²) ROBINSON, *Annalen der Physik*, t. XI, 1903, p. 754.

é à une intensité plus grande sans attendre que la re ait terminé sa cohération. Le phénomène de on paraît dû à une sorte de *retard* de la diminu-
résistance avec le temps, retard qui peut cesser
ement, si une trépidation se produit, ou si l'on fait
trop vite l'intensité; la forme de courbe qui en
est purement accidentelle. Fisch (¹), en répétant
ériences de Robinson, arrive aussi à cette conclu-
es expériences de Fisch ont montré de plus que, si

Fig. 21.



usse l'intensité suffisamment loin (il allait jus-
ampères), la différence de potentiel recommence
e et la résistance est constante. La courbe rede-
onc une droite passant par l'origine; son ensemble
ésenté par la figure 21 (courbe A).

rès Guthe et Trowbridge, la force électromotrice
: d'un contact ne dépendrait que de la nature des
, elle serait indépendante des rayons de courbure
faces et de la pression. Les Tableaux des pages 49
montrent qu'il n'en est pas ainsi. Les Tableaux II
donnent des forces électromotrices critiques pas
fférentes l'une de l'autre et pas trop éloignées de
ue Guthe et Trowbridge donnent pour l'acier
2); mais le Tableau I donne une valeur presque

Et les mesures auxquelles correspondent ces

EN, *Journal de Physique*, 4^e série, t. III, 1904, p. 350, et *Éclair-
trique*, 7 janvier 1905, p. 11.

trois Tableaux ont été faites successivement, sans toucher au cohéreur, qu'on décohérait simplement entre deux séries par un choc donné au support. Bose avait déjà trouvé pour l'acier une force électromotrice critique de 0^{volt},47. Les forces électromotrices critiques élevées s'obtiennent quand on a réglé initialement le contact de façon à avoir une faible pression et, par suite, une grande résistance; aussi le contact est plus fragile et c'est alors que le phénomène de Robinson a le plus de chance de se produire, la force électromotrice tombant à une valeur plus faible.

La force électromotrice dépend en effet de la pression, comme on le verra plus loin. Guthe et Trowbridge n'ont trouvé qu'elle était constante que parce qu'ils se plaçaient toujours dans des conditions initiales à peu près identiques, et ne faisaient varier la pression que dans de très faibles limites. Enfin je ferai la remarque suivante : la courbe qui représente la force électromotrice est d'abord confondue avec la droite Om (*fig. 21*); $\frac{de}{di}$ est constant et $\frac{d^2e}{di^2}$ est nul; puis la courbe quitte la droite Om *par-dessous* puisque le coefficient angulaire du rayon vecteur ne peut pas augmenter (il n'y a jamais d'augmentation de la résistance); $\frac{d^2e}{di^2}$ cesse d'être nul pour prendre *des valeurs négatives*. Finalement la courbe se confond avec la droite Om' , et s'y raccorde *par-dessus* pour les mêmes raisons qu'elle quittait Om *par-dessous*. $\frac{d^2e}{di^2}$ redevient nul en quittant *des valeurs positives*. Il faut que $\frac{d^2e}{di^2}$ se soit annulé entre Om et Om' ; autrement dit il y a un point d'inflexion qui correspond à un minimum pour le coefficient angulaire de la tangente à la courbe. La force électromotrice ne diminuant jamais, ce coefficient angulaire minimum est plus petit en valeur absolue que celui de

qui est déjà très petit ; il doit être très voisin de et l'existence de la force électromotrice critique presque nécessaire, étant donnés le début et la fin de rbe, sans que ce soit là une propriété du cohéreur d'importance comparable à celle des propriétés précédemment étudiées.

Il est dit que la force électromotrice critique dépendait de la pression. L'appareil qui a servi pour faire varier la pression permet de le constater nettement : *la force électromotrice critique diminue quand la pression augmente.*

Un premier procédé consiste à faire deux séries successives de mesures de la résistance du contact pour des pressions croissantes, en donnant à la pression une valeur d'abord plus forte la deuxième fois que la première : la valeur de la force électromotrice critique est toujours plus faible dans le second cas. Voici un exemple :

I. Intensité dans l'électro-aimant :			II. Intensité dans l'électro-aimant :		
0,6 ampère.			1,5 ampère		
	<i>e</i>			<i>e</i>	
<i>R.</i>	(volts).		<i>R₁.</i>	<i>R.</i>	(volts).
100	94	0,31	1000	70	0,064
100	38	0,31	600	64	0,11
100	28	0,32	100	43	0,24
0	24	0,32	20	19	0,23
0	20	0,32	10	16,5	0,23
			0	14	0,23

Il est pour les pressions fortes que les valeurs obtenues sont les plus voisines de la valeur 0,22 donnée par Guthe et Rowbridge.

Un deuxième procédé consiste à commencer une mesure avec une pression déterminée et à provoquer par un choc la chute de résistance signalée par Robinson, de façon à être sûr que les forces électromotrices auxquelles

on est arrivé sont certainement inférieures à la force électromotrice critique qu'on obtiendrait en conservant cette première pression. Puis on augmente la pression, et l'on continue la série de façon à arriver à la force électromotrice critique : si l'augmentation de pression a été suffisante, celle-ci est inférieure aux forces électromotrices qu'on avait obtenues avec la pression primitive, donc *a fortiori* à la force électromotrice critique qu'on aurait obtenue dans ce cas.

I.			
	R_1 .	R.	e (volts).
1°. 0 ^{amp} ,6 dans l'électro-aimant	10000	710	0,068
	1000	465	0,36
	500	323	0,45
	un choc :		
2°. 2 ampères dans l'électro-aimant	200	126	0,40
	200	77	0,26
	100	34	0,20
	50	24,5	0,21
	20	19,5	0,24
	10	16,5	0,23
	0	15	0,24

II.			
	R_1 .	R.	e (volts).
1°. 0 ^{amp} ,6 dans l'électro-aimant	10000	1200	0,11
	1000	658	0,40
	500	475	0,60
	un choc :		
2°. 2 ampères dans l'électro-aimant	300	166	0,38
	200	133	0,42
	200	36	0,13
	50	27	0,23
	20	20	0,24
	10	16,5	0,23
	0	13,75	0,23

D'une façon générale, à mesure que la pression est plus

de, les phénomènes de cohération s'atténuent; la courbe de la figure 21 tend à se confondre avec une droite plus en plus voisine de l'axe des abscisses. Cela ne nous surprend pas, puisque nous savons qu'une cohération suffisante peut produire la soudure des deux métaux du contact, et dans ce cas toute cohération doit avoir complètement disparu.

VII. — Cohération par l'étincelle.

Quand on cohère le contact par une étincelle, la résistance présente ensuite le caractère que nous avons déjà noté après cohération suffisante par le courant : elle est une fonction réversible de l'intensité et elle augmente quand l'intensité augmente.

Voici quelques exemples (l'étincelle était fournie par une machine de Wimshurst placée à 5^m ou 6^m du cohérateur) :

i (milliampères).	R.	i (milliampères).	R.
0,1	84	0,1	2500
<i>étincelle de 2^{mm}</i>		<i>étincelle de 1^{cm}</i>	
0,1	12,5	0,1	17,40
0,95	12,66	0,95	17,40
6,4	12,92	1,7	17,43
9,4	13,32	9,9	18,8

i (milliampères).	R.
0,1	182
<i>étincelle très forte</i>	
0,1	4
0,95	4,14
16	4,21

La variation est toujours assez peu marquée, surtout si la cohération a été grande.

Quand l'étincelle a été faible, il peut arriver qu'en aug-

mentant l'intensité on arrive à produire une cohération nouvelle; *le courant continue l'action commencée par l'étincelle*. Exemple :

i (milliampères).	R.
0,1 <i>étincelle de 1^{mm}</i>	1300
0,1	445
0,8	440

(et diminue lentement)

On peut en conclure que l'action de l'étincelle est identique à celle du courant; elle agit par le courant induit qu'elle provoque dans le contact, lequel a une durée très courte, mais peut avoir une intensité notable.

Si l'on fait agir sur le cohéreur plusieurs étincelles successives, il peut arriver que la deuxième et la troisième produisent encore une légère diminution de résistance, puis, dans le cas de l'acier, les étincelles suivantes n'ont plus d'effet. Il semble que la valeur limite soit plus grande que si l'on faisait passer d'une façon continue un courant d'intensité égale à l'intensité maxima produite par l'étincelle, ce qui peut tenir à la viscosité qui se manifeste dans le phénomène.

Si l'étincelle agit de la même façon que le courant, l'effet qu'elle produit doit dépendre de l'intensité maxima du courant induit et aussi de la durée de l'étincelle et du fait qu'elle est oscillante ou non, c'est-à-dire de son amortissement et de sa période (¹). On comprend que dans ces conditions il soit difficile d'interpréter les résultats obtenus, d'autant plus que, lorsqu'on décohere le contact par un choc après une mesure, il revient à une résistance

(¹) KETTERER (*Journal de Physique*, septembre 1902) a montré en effet que l'action d'une étincelle sur un cohéreur à limaille dépend de la self-induction du circuit de l'étincelle.

ais très variable, et, si l'on recohère d'une manière à la précédente (en employant le dispositif écrit précédemment), on ne retrouve pas la mêmeistance. Celle-ci varie, il est vrai, dans des limites beaucoup moins grandes que la résistance initiale, cohérence est un peu forte et que le contact est donner des résistances initiales pas trop grandes. me en se plaçant dans ces conditions, qui sont les rables, il est nécessaire de prendre toujours la d'un très grand nombre de mesures, quand on le cohéreur à l'étude de l'étincelle ou d'une cause ue de cohérence.

VIII. — Métaux autres que l'acier.

ntacts entre métaux autres que l'acier, dont j'ai ion de me servir dans le cours de ces recherches, it tous les caractères précédemment indiqués, je . seulement les particularités qui peuvent les dis-

et laiton-laiton. — Un contact entre deux pièces présente une résistance pratiquement nulle, dès pression est un peu forte, et c'est pourquoi on n'a itude à s'en préoccuper. Cependant, par un ré-venable, on peut obtenir des résistances très c'est ainsi qu'avec le mode de réglage indiqué ier, j'ai obtenu des résistances pouvant aller 3 000 ohms. Un tel contact est extrêmement sen-variations de pression et, par suite, il est très la résistance varie constamment de part et d'autre eur moyenne par suite des trépidations inévitables ondes sonores qui arrivent sur le contact. Il parler à plusieurs mètres de l'appareil pour que u galvanomètre se déplace de façon considérable. ance tombe à une valeur très faible sous l'action

d'un courant beaucoup moins intense que celui qu'il aurait fallu pour l'acier. Mais, à part cette grande sensibilité qui rend les mesures très difficiles, on retrouve tous les caractères que présente le contact acier-acier.

Contact argent-acier. — Il est moins stable que le contact acier-acier, mais plus stable que le contact laiton-laiton. Les caractères sont toujours les mêmes. Cependant, si l'argent est déposé en couche très mince sur du verre ou du mica, il se comporte, quoique à un degré beaucoup moindre, comme nous allons voir que le fait un contact acier-aluminium.

Contact aluminium-acier. — Un contact aluminium-acier est assez stable et constitue un cohéreur très sensible, pourvu qu'on ait poli l'aluminium le mieux possible (en le frottant avec du papier émeri très fin et le polissant ensuite au drap ou à la brosse). Si l'on fait agir sur le contact une étincelle à quelque distance, ou un courant d'intensité modérée et pendant un temps assez court, on obtient une diminution de résistance considérable, et l'on retrouve exactement toutes les propriétés d'un contact acier-acier. Mais, si l'on soumet le contact à un courant intense, et si le passage du courant se prolonge, on constate parfois des augmentations de résistance, le système se comportant comme un cohéreur négatif. De pareilles irrégularités ont été signalées par Mizuno ⁽¹⁾ dans le cas d'autres métaux (zinc, plomb, potassium).

Comme la durée du passage du courant paraît avoir une grande influence, j'ai établi le courant pendant un temps très court et plusieurs fois de suite, de façon à suivre la variation progressive de la résistance.

Celle-ci était mesurée en revenant toujours à une intensité beaucoup plus faible; j'ai constaté ainsi que le premier effet du courant était toujours l'effet ordinaire

⁽¹⁾ MIZUNO, *Philosophical Magazine*, t. L., 1900, p. 445.

on de résistance; mais, s'il se prolonge, il nouveau phénomène qui produit une augmentation détruit l'effet du premier. La résistance compar diminuer, puis passe par une valeur augmente.

R_1 .	R .	i (milliamp.).
11 110	190	0,09
10 (un coup bref)	66	5,8
10 (1 seconde)	66	"
10 (2 secondes)	68	"
10 (3 »)	71	"
10 (5 »)	71	"
10 (10 »)	76	"

Tableau toutes les résistances ont été mesurées à l'intensité de 0,09 milliampère.

On met le cohéreur à l'action d'étincelles successives. On observe un phénomène analogue, les premières étincelles produisent des diminutions de résistance de plus en plus faibles, puis on a des augmentations, d'ailleurs irrégulières, parfois des rediminutions, de sorte que la résistance oscille indéfiniment autour d'une valeur supérieure au minimum. L'existence de ce minimum a été constatée pour un certain nombre de limailles d'acier (1).

Cela s'explique simplement par l'intervention, après l'étincelle ordinaire de la cohérence, d'un phénomène

qui, quand l'augmentation commence à se produire, ne veut pas dire que la résistance a perdu la possibilité de diminuer encore si l'on augmente l'intensité, car les phénomènes se superposent, ainsi qu'on le voit dans le Tableau suivant, où les résistances ont été mesurées avec une intensité faible, de

:

	R.	i (milliamp.).
	107	0,09
(2 secondes)	42	6,1
(2 ")	42	"
(2 ")	43	"
(3 ")	43	"
(5 ")	44	"
(1 ")	43	6,9
(2 ")	43	"
(5 ")	45	"

ré le contact par une étincelle, on peut
ite en y faisant passer un courant suffi-
mais la faculté de se cohérer subsiste et
celle produit une nouvelle cohération;

	R.
out.....	1000
icelle.	
	320
nt de 4,17 milliampères	
lant 2 secondes.	
	10000
ille plus forte que la pre-	
re.	12

tation de résistance qui se produit après
quelle ne cesse jamais de se produire
lue, ainsi que Guthe (1) l'avait déjà conclu
s, à un phénomène parasite tout à fait
nération. C'est plutôt une décohération,
par le dégagement de chaleur qui accom-
du courant, quand la cohération est peu

in der Physik, t. IV, 1901, p. 762.

avons vu en effet qu'on peut décohé rer un chauffant (Ann. Ch. et Ph., 8^e série, t. V,).

gère ce qui se passe pour le contact alumi-
l peut arriver qu'une étincelle unique pro-
ugmentation de la résistance : *on aura un*
gatif. A un degré moindre, il est possible
e produise une chute de résistance, mais que
si sert ensuite à la mesurer suffise, s'il est
ent réglé, pour produire la réaugmentation :
héreur *auto-décohérent*. Peut-être peut-on
xplication de ces diverses sortes de cohé reurs.
s il paraît probable que le phénomène qu'on
cohé ration, ou *cohé ration négative*, est dis-
hération ordinaire.

CHAPITRE VI.

NCES RELATIVES A LA THÉORIE DU COHÉREUR.

maintenant comment les expériences s'ac-
les diverses théories proposées.

Branly, le diélectrique qui existe entre les
l liques deviendrait conducteur. Or il semble
t des propriétés du cohéreur que le diélec-
ie aucun rôle; le fait de changer la nature du
a'a jamais donné de résultat net; en particu-
électromotrice critique n'en paraît pas mo-
choses égales d'ailleurs. La nature des mé-
ontraire, une influence prépondérante; de
plus naturel de penser que ce sont eux qui
essentiel dans le phénomène. D'autre part,
s constaté qu'un diélectrique eût une telle
; et l'examen optique que j'ai fait du con-
tré, comme on l'a vu, que le diélectrique ne
conducteur jusqu'à des épaisseurs de l'ordre
moléculaires; le cohéreur se comporte aussi

de la même façon dans l'air très raréfié et dans l'air à la pression atmosphérique. Enfin, les expériences faites avec des radiations comme la lumière ultra-violette, les rayons Röntgen et les rayons de radium, ne sont pas favorables à l'hypothèse d'une ionisation, de sorte qu'il faudrait imaginer un mode de conductibilité tout nouveau. Et, dans tous les cas, les analogies qui existent entre l'action du courant et celle de la pression resteraient inexplicables.

II. D'après Lodge, le diélectrique n'est pas modifié, mais il est percé par une étincelle, et un pont conducteur se forme entre les métaux. Or l'examen optique du cohéreur a montré qu'il y a contact entre les métaux, qu'il ne se produit pas d'étincelle et qu'on ne voit se former aucun pont. En outre, la production d'une étincelle provoquant la formation d'un pont serait quelque chose de brusque et de discontinu, peu compatible avec la continuité que nous avons constatée dans les propriétés du contact en fonction du temps et de l'intensité du courant. Une fois le pont formé, une augmentation ou une diminution de pression provoquerait probablement sa rupture; il devrait en résulter une augmentation brusque de résistance, qui ne se produit pas; les relations que nous avons vues entre la cohération par le courant et la diminution de résistance par la pression ne s'expliqueraient pas.

D'autres théories greffées sur celle de Lodge font intervenir un diélectrique collé au métal, oxyde ou gaz condensés, qui disparaîtrait dans l'action du courant. Les expériences que j'ai faites avec deux gouttes de mercure au contact montrent cependant qu'une couche d'oxyde extrêmement mince subsiste après la cohération; et les expériences faites avec un contact placé dans le vide ont montré que les gaz occlus ne paraissent pas jouer un rôle essentiel. D'ailleurs, comment le diélectrique disparaîtrait-il ?

D'après Guthe et Trowbridge, le phénomène ressem-

une électrolyse accompagnée d'une sorte de polarisation. Ceci pourrait expliquer qu'il y ait une certaine trié liée au sens du courant, mais elle devrait se ter surtout quand cette polarisation est avancée, ire quand la cohération est terminée, au lieu de roduire que pendant que la cohération s'effectue ivement. Et puisque le mécanisme de la cohérait, dans cette hypothèse, tout à fait différent de ne augmentation de pression, il serait impossible uer les analogies constatées entre les deux sortes omènes.

othèse de Robinson, d'après laquelle l'attraction e entre les deux surfaces métalliques écraserait ie d'oxyde interposée et finirait par la briser, per- bien de rapprocher les phénomènes de cohération nomènes de pression. Mais la discontinuité qui ondrail à la rupture de la couche d'oxyde n'existe le cohéreur à gouttes de mercure montre que la d'oxyde très mince qui suffit à empêcher que les se confondent, subsiste après la cohération. D'ail- a peut constituer des cohéreurs avec deux surfaces platine, de platine iridié; et enfin la théorie de n et toutes les théories analogues que l'on pour- giner, où l'action du courant serait d'origine pu- mécanique, ne peuvent expliquer la dissymétrie is le phénomène de la cohération, est liée au sens ant cohérateur.

Out porte à croire que le contact entre les métaux éjà avant la cohération, et est simplement modifié; ns, les théories que j'ai rangées dans le troisième se rapprochent davantage de la vérité. Mais com- contact est-il modifié?

e peut pas admettre qu'il se produit une soudure on, car cette hypothèse serait incompatible avec ctères de continuité du phénomène de cohération,

sur lesquels j'ai déjà insisté. Les analogies avec l'action de l'augmentation de pression ne s'expliqueraient pas non plus. L'examen optique du cohéreur n'a montré aucune fusion pendant la cohération, aucune modification des surfaces du contact après. D'ailleurs, comment expliquer, dans cette hypothèse, le phénomène de la cohération pour deux métaux déjà liquides comme deux gouttes de mercure ? Enfin, la théorie de la fusion, comme toute théorie basée sur une action purement thermique du courant, ne peut rendre compte de l'influence du changement de sens du courant sur la résistance, pendant la cohération.

On peut faire à l'explication de Shaw, basée sur la formation d'un pont améliorant le contact primitif, les mêmes objections qu'à celle de la fusion ou qu'à celle de Lodge.

Quant à la théorie de Bose, elle est un peu vague et ne permet guère une discussion précise. Que la cohération soit due à une modification des couches superficielles des métaux, cela paraît indiscutable, mais le qualificatif d'*allotropique* qu'ajoute Bose est injustifié.

Nous pourrions admettre comme démontré expérimentalement (examen optique du cohéreur et aussi expériences de Kinsley) que le contact entre les deux métaux existe avant la cohération, c'est-à-dire que le courant passe du premier métal au second de la même manière qu'il passe d'une partie à l'autre du même métal. Seulement, chaque métal présente à sa surface une couche de passage de propriétés spéciales, où les molécules sont plus écartées qu'à l'intérieur même du métal : ce sont ces couches qui sont en contact, ce qui veut dire que la distance d'une molécule de la première à une molécule de la seconde est du même ordre que la distance de deux molécules de la même couche. Il en résulte, entre les deux métaux, une couche de transition qui doit présenter une grande résistance, comme nous le verrons.

ches de passage peuvent pénétrer l'une dans l'autre par diffusion de leurs molécules; une telle diffusion est plus rapide dans le cas de deux gaz et aussi dans celui de deux liquides; nous avons vu en effet que deux gouttes de mercure très pur se mélangent brusquement lorsqu'elles viennent en contact, ce qui prouve que les molécules de passage qui viennent se toucher disparaissent immédiatement. Pour deux solides, cette diffusion est retardée par une grande viscosité qui est due précisément à la cohésion solide des deux corps, mais elle se produit néanmoins. Ceci résulte des expériences de W. Siemens qui ont montré que deux métaux au contact sous pression, de manière que la région du contact ne soit pas plus épaisse qu'aucune différence de propriétés avec le reste du métal. Ainsi, un disque de zinc et un disque de cuivre appliqués l'un contre l'autre sans autre pression que leur propre poids, et chauffés à une température inférieure à leur point de fusion, peuvent, après quelques heures, une couche de laiton de $\frac{1}{4}$ de millimètre d'épaisseur.

La cohésion est facilitée considérablement par la pression et l'élévation de la température. Si l'on s'explique les anomalies que l'on rencontre dans l'étude de l'action de la pression sur la cohésion, il est naturel d'admettre qu'à ces causes, qui favorisent la diffusion des molécules et la disparition des interfaces, il faut ajouter le passage d'un courant de chaleur qui produit la cohérence. Dans ces conditions, on comprend que la cohérence ne soit pas instantanée, qu'elle soit toujours continue, et qu'elle produise, comme la pression, une adhérence plus grande des deux corps; qu'elle agisse aussi naturellement. Quant au choc, il a pour

ouches superficielles; et, comme ne se reproduit jamais aux mêmes cohération disparaît.

oin comment peut s'expliquer le quons pour l'instant que les corps eurs autodécohérents, c'est-à-dire cohération, sont précisément des de diffuser l'un dans l'autre par e un métal qu'il ne mouille pas, , alumine, dont les poudres forte- at jamais formé, dans les expé- ie des masses sans solidité. Les udent mal par pression; on com- e dans la couche superficielle des de gaz condensés, puisse gêner la r la sensibilité du contact, sans t nécessaires à la production du

i les corps qui se soudent le plus sion; aussi un contact charbon- ment autodécohérent; l'adhérence quelconque disparaît dès que cette ulier, si l'on soumet le contact à sion assez rapides, l'adhérence des toutes les variations de la pression, des variations correspondantes de t qui traverserait le contact. C'est e microphone : les variations de ont sensiblement proportionnelles ion de l'air qui agit sur le contact, at les ondes sonores. On peut donc léphone récepteur.

ot de plus près ce fait que nous avons ose toute l'explication précédente: uches de passage est beaucoup plus

que celle du métal homogène, parce que les molécules sont plus écartées, et la conductibilité augmente à mesure que les molécules se rapprochent. Ce point peut être démontré en partant de la théorie cinétique des métaux. J'exposerai d'abord rapidement les principes de cette théorie.

Les rayons cathodiques sont formés par des particules possédant une charge négative fixe, pour lesquelles on a mesuré le rapport $\frac{e}{m}$ de leur charge à leur masse (par exemple en mesurant la déviation des rayons cathodiques par un champ magnétique et par un champ électrique). Ce rapport est environ 2000 fois plus grand que le rapport relatif à l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse. D'autre part, la charge d'une particule est la même que celle de l'atome d'hydrogène (expériences de Thomson, de Townsend), il en résulte que sa masse est 2000 fois plus petite. On est donc amené à admettre l'existence de petits *corpuscules* négatifs, de dimensions inférieures à celles de l'atome.

Ces corpuscules doivent exister dans un corps quelconque et en particulier dans un métal où ils se distinguent par leur grande mobilité; c'est à eux que sont dues pour une grande partie la conductibilité électrique et la conductibilité calorifique du métal. Le métal contient à la fois des corpuscules négatifs qui peuvent se mouvoir facilement dans sa masse, et des ions positifs en nombre égal, chacun étant constitué par ce qui reste après qu'une molécule a perdu un corpuscule; enfin le métal contient aussi des molécules neutres qui constituent avec les ions positifs la charpente du métal. Les ions positifs sont beaucoup moins mobiles que les corpuscules négatifs, comme les expériences déjà citées de Spring montrent qu'ils n'ont pourtant une certaine mobilité.

Ces corpuscules, très mobiles, ne sortent cependant pas

du métal, ce qui explique qu'un métal puisse garder une charge négative. En effet, un corpuscule ne peut passer d'un milieu dans un autre sans qu'on lui fournisse du travail; en l'assimilant à un petit conducteur chargé de rayon r ⁽¹⁾, on voit que son énergie potentielle dans un milieu de pouvoir inducteur spécifique K est $\frac{e^2}{Kr}$, *en raison inverse du pouvoir inducteur spécifique*. Or un métal doit avoir un très grand pouvoir inducteur spécifique (de l'ordre de 1000 d'après les mesures de Drude sur les indices des métaux); de sorte que le travail nécessaire pour faire passer un corpuscule du métal dans le vide, $\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{Kr}$, est considérable, et le corpuscule ne pourra fournir ce travail que s'il a une vitesse suffisante.

Donc, à la température ordinaire, les corpuscules ne sortiront pas (à moins qu'on ne les y aide, par exemple en faisant tomber de la lumière ultra-violette sur le métal).

Mais les corpuscules possèdent, comme les molécules d'un gaz, une certaine agitation thermique, et l'on admet dans la théorie cinétique des métaux qu'elle est la même que celle d'un gaz pris à la même température. Elle augmente quand la température s'élève, et les corpuscules doivent sortir d'autant plus facilement que la température est plus élevée; en effet, un fil très chaud émet des charges négatives (effet Edison). Richardson a déduit de l'étude de ce phénomène le nombre des corpuscules libres qui existent dans 1^{cm}³ du métal : il est de l'ordre de 10²⁰ à 10²³, suivant le métal. Ce nombre de corpuscules libres résulte d'un équilibre dynamique entre la recombinaison des corpuscules avec les ions positifs, et la dissociation corpusculaire des molécules neutres. Il doit varier sous l'influence de certaines causes, parmi lesquelles la tempé-

(1) C'est la méthode qu'emploie M. Langevin (*Cours du Collège de France*).

A. BLANC.

ance des molécules, c'est-à-dire la

es corpuscules libres par unité de
moyenne d'agitation thermique et λ
libre parcours. Sous l'action d'un
ils se mettent en mouvement dans
u champ, et la vitesse moyenne ac-
le pendant le parcours de λ est

$$u = \frac{1}{2} X \frac{e}{m} \frac{\lambda}{c}.$$

ésulte a, par unité de surface per-
ensité

$$i = \frac{1}{2} n \frac{e^2}{m} \frac{\lambda}{c} X.$$

d'Ohm, et la conductibilité a pour

$$\alpha = \frac{1}{2} n \frac{e^2}{m} \frac{\lambda}{c}.$$

es molécules augmente, à tempéra-
mente, mais n diminue *beaucoup*
ait déjà comme $\frac{1}{\lambda^2}$ si l'on admettait
de dissociation corpusculaire, c'est-
du nombre de molécules dissociées
olécules reste le même; mais la dis-
re diminue de son côté. On peut
e la manière suivante (1) :

ux de densités ρ et ρ' , le rapport $\frac{n'}{n}$
iscules par unité de volume dans le

aborder le problème à M. Langevin, qui a
me sers $\left(\frac{n'}{n} = e^{-\frac{W}{RT}}\right)$ dans sa théorie du
m. et de Phys., t. IV, 1905, p. 70).

second milieu et dans le premier, est donné par la formule

$$\frac{n'}{n} = e^{-\frac{W}{RT}},$$

où W est le travail nécessaire pour faire passer un corpuscule du premier milieu dans le second, R la constante des gaz parfaits rapportée à la molécule, et T la température absolue (¹).

Mais W est égal à la différence des énergies potentielles du corpuscule dans les deux milieux, lesquelles sont, comme nous l'avons vu, inversement proportionnelles aux pouvoirs inducteurs spécifiques.

D'autre part, le pouvoir inducteur spécifique est de la forme

$$K = 1 + a\rho,$$

et, si K est très différent de 1, ce qui est le cas dans les métaux, sensiblement

$$K = a\rho.$$

Finalement W est de la forme

$$W = A \left(\frac{1}{\rho'} - \frac{1}{\rho} \right),$$

et, par conséquent, $\frac{n'}{n}$ de la forme

$$\frac{n'}{n} = e^{-\frac{B}{T} \left(\frac{1}{\rho'} - \frac{1}{\rho} \right)}.$$

Donc, la résistance augmente quand la distance des molécules augmente, et même augmente très vite, ce qui explique les grandes résistances présentées par un contact.

Cette conclusion, à laquelle nous conduit la théorie cinétique, paraît conforme à l'expérience :

(¹) BOLTZMANN. *Théorie cinétique*, traduit par Gallotti, t. I, p. 127. Cette formule est une généralisation de celle du nivellement barométrique.

and un métal passe de l'état solide à l'état liquide, densité varie et en même temps sa conductibilité varie : la conductibilité diminue pour tous les métaux augmentent de volume en fondant, et elle augmente ceux dont la fusion est accompagnée d'une diminution de volume. Ainsi pour le mercure, qui est le métal le plus facile à se procurer très pur, la conductibilité est, à la température de fusion, 4,08 fois plus grande pour le solide que pour le liquide, alors que la densité diminue de 14,2 à 13,7 (¹). Le même phénomène se présente pour le zinc, le plomb, l'étain, etc., dont la conductibilité varie du simple au double en passant de l'état liquide à l'état solide (²); pour le bismuth, la variation de conductibilité est du même ordre, mais de sens contraire : c'est que le bismuth diminue de volume en fondant. Les variations de densité qui accompagnent ces variations de conductibilité ne sont jamais de plus de $\frac{1}{10}$. La conductibilité varie donc beaucoup plus vite que la densité.

Autre part, quand on soumet un fil métallique à une traction, sa longueur augmente pendant que sa section diminue, mais au total il en résulte une augmentation de surface, donc une diminution de densité. Aussi la conductibilité du métal diminue; c'est ce qui résulte des expériences de Mousson (³), de Marchi (⁴), faites avec des fils d'acier, de fer, de cuivre, de laiton, et de celles de Tomlinson (⁵), portant sur un grand nombre de métaux.

Il y a une variation de la résistance du fil qui est due au changement de forme, et l'on en tient compte en

CHAILLETET et BOUTY, *Comptes rendus*, t. C, 1888, p. 1188

L. DE LA RIVE, *Comptes rendus*, t. LVII, 1863, p. 698.

MOUSSON, *Neue schweizer. Zeitschrift*, t. XIV, 1855, p. 33.

DE MARCHI, *N. Cimento* (3), t. IX, 1881, p. 31 et 50.

TOMLINSON, *Proc. Roy. Soc.*, t. XXV, 1876, p. 451; et t. XXVI, p. 401

calculant le rapport de l'allongement à la contraction latérale; mais il y a aussi une variation de résistance due à la variation de densité.

La variation relative correspondante est de l'ordre de 10^{-9} pour 1^{cm^3} du métal soumis à une charge de 1^{g} ; elle est plus grande pour l'acier que pour le fer, pour le fer que pour le laiton (Tomlinson).

On peut encore comprimer un fil métallique, dans un piézomètre par exemple; c'est ce qu'a fait Chwolson ⁽¹⁾. Il tenait compte de la variation de température du fil par suite de la compression, et de son changement de forme, qu'il déduisait de la mesure du coefficient d'élasticité, du coefficient de torsion et du rapport de l'allongement à la contraction latérale; et il conclut qu'une partie très notable de la variation de résistance observée dépend du changement de densité: la conductibilité augmente par compression, comme la densité.

Il en est de même quand on comprime le mercure, comme le montrent les expériences de Barus ⁽²⁾, poussées jusqu'à 400^{atm} .

On peut déduire de ces expériences sur le changement de conductibilité par fusion ou par compression les valeurs de la constante B de la formule

$$\frac{n'}{n} = e^{-\frac{B}{T} \left(\frac{1}{\rho'} - \frac{1}{\rho} \right)}$$

et les comparer dans les deux cas, bien que les valeurs tirées des expériences de compression soient beaucoup moins certaines, car elles nécessitent la connaissance des constantes élastiques des métaux. De plus, comme ces expériences ont été faites indépendamment les unes des autres, il y a très peu de métaux pour lesquels on ait des

⁽¹⁾ CHWOLSON, *Bull. de Saint-Pétersbourg*, t. XI, 1880, p. 353.

⁽²⁾ BARUS, *Silliman's J.* (3), t. XL, 1890, p. 219; et *Beibl.*, t. XIV, p. 1126.

onnées suffisantes pour pouvoir faire la comparaison.
On trouve

	Par fusion.	Par compression.
Mercure.....	$B \times 10^{-4} = 12$	$B \times 10^{-4} = 4$
Plomb	" 13	" 2,6
Étain	" 9	" 0,6
Zinc	" 3	" 0,7

Ces valeurs sont en somme du même ordre; elles sont pendant notablement plus grandes dans le cas de la fusion; ce qui n'est pas très surprenant, car la fusion doit produire une modification de structure plus profonde qu'un simple écartement des molécules. D'ailleurs des modifications de structure peuvent bien intervenir aussi dans la compression des métaux autres que le mercure.

Quand la température d'un métal s'élève, sa conductibilité diminue. Si l'on ne faisait pas intervenir l'influence

de la variation de densité, elle devrait diminuer comme $\frac{1}{\rho}$, donc comme $\frac{1}{\sqrt{T}}$. En réalité elle diminue plus vite : c'est

que la dilatation produit une diminution de densité, et par suite de conductibilité. Mais la variation est cependant moins rapide que si le même changement de densité était produit par compression, tout en restant du même ordre. Ainsi, pour le mercure, la variation relative de résistance spécifique est liée à la variation relative de densité par l'équation

$$\frac{\delta R}{R} = -10 \frac{\delta \rho}{\rho},$$

et dans le cas de la compression, et

$$\frac{\delta R}{R} = -4,4 \frac{\delta \rho}{\rho},$$

et dans le cas de la variation de température.

Ceci conduit à supposer que l'élévation de la température a pour effet de faciliter la dissociation corpusculaire,

tie celui que produit la dila-

trent encore que les couches
ne conductibilité plus faible

ductibilité de couches minces
erre, et dont il faisait varier
: l'allure de la variation de la
e l'épaisseur ne pouvait s'ex-
istence de couches de pas-
devait être inférieure à celle
expériences donnent pour la
la couche de passage, quand
ens de la surface, une valeur
e que pour l'argent ordinaire.
e inférieure qui doit être bien
obtiendrait si le courant tra-
ns de son épaisseur, comme

t soumis à une pression même
e la résistance qu'il devrait
le Hertz, on trouve toujours
s faible que celle que donne
bres donnés par Meyer pour
es d'acier de 4^{mm} environ de
s de 1000^s, sont 30 fois plus
calculer, en supposant par-

Et cependant Lafay a trouvé
expérimentalement pour la même pression des valeurs du
rapprochement des deux corps qui sont plus grandes que
celles que donnent les formules de Hertz; de sorte que, si
la conductibilité était partout celle du métal homogène,

(¹) VINCENT, Thèse de Doctorat, 1899; *Annales de Chimie et de Physique*, t. XIX, 1900, p. 471.

l'expérience aurait dû donner pour la résistance des valeurs trop faibles. Il faut conclure qu'au contact la conductibilité est inférieure à celle du métal homogène.

Ainsi tous les faits expérimentaux confirment l'hypothèse que la conductibilité d'un métal diminue très vite quand la densité diminue, hypothèse sur laquelle repose notre explication de la cohération.

Il reste à voir comment peut s'expliquer l'action du courant qui traverse la couche de transition qui existe entre les deux métaux, action d'où résulte la cohération.

I. D'abord, quand le courant passe, il se produit une attraction entre les surfaces qui limitent la couche des deux côtés et la séparent du métal homogène. On sait en effet que, lorsqu'un milieu de conductibilité moindre est intercalé entre deux milieux plus conducteurs, il existe sur les surfaces de séparation une pression électrostatique comme à la surface de séparation d'un conducteur et d'un isolant. C'est ainsi que Gouy mesure les pouvoirs inducteurs spécifiques des électrolytes à l'aide d'un électromètre à quadrants plein de l'électrolyte (¹). Si K est le pouvoir inducteur spécifique dans la couche de transition, l'épaisseur de cette couche, et V la différence de potentiel qui existe de part et d'autre, la pression électrostatique sur une des faces de la couche sera :

$$\frac{KV^2}{8\pi\epsilon^2}.$$

Cette quantité peut être très grande, car V est de l'ordre du dixième de volt ou du volt, K doit être grand et ϵ est très petit.

Il en résulte que le passage du courant, en produisant cette pression électrostatique, produit le même effet qu'une forte augmentation de pression.

(¹) Gouy, *Comptes rendus*, t. CIV, 1888, p. 540 et 930.

II. Le passage du courant doit aussi élever très notablement la température des couches superficielles, ce qui, au lieu de produire une augmentation de résistance comme dans un métal homogène, facilite la diffusion qui tend à se produire naturellement sous l'action de la faible pression qui assure le contact, et lui permet de devenir beaucoup plus rapide. Spring a montré en effet qu'une élévation de température hâtait la diffusion des corps dans une très grande mesure, cette température étant maintenue toutefois bien au-dessous du point de fusion des métaux. De même du fer chauffé dans du noir de fumée à une température bien inférieure à sa température de fusion diffuse dans le noir de fumée, et inversement le carbone dans le fer ⁽¹⁾. Le courant doit donc agir d'une façon notable par l'échauffement qu'il produit.

III. Quand le courant passe, les ions positifs sont soumis au champ électrique et ils doivent tendre à se déplacer dans le sens du champ. Comme il faut admettre que ces ions ont une certaine mobilité (qui doit d'ailleurs augmenter quand la densité diminue et peut être notable dans les couches de passage), et comme d'autre part toutes les molécules sont à leur tour ions par le double jeu de la recombinaison et de la dissociation corpusculaire, il doit se produire un mouvement d'ensemble dans le sens du champ qui facilite la diffusion dans ce sens.

L'expérience a montré dans des solides des déplacements qui ne sont pas sans analogies avec celui-là. Je rappellerai les expériences de Warburg ⁽²⁾ : il versait de l'amalgame de sodium dans une éprouvette de verre mince, plongeait l'éprouvette dans du mercure pur et faisait passer le courant à travers le verre en ayant soin que le mercure

⁽¹⁾ A. COLSON, *Comptes rendus*, t. XCIII, 1881, p. 1074; t. XCIV, 1882, p. 26.

⁽²⁾ E. WARBURG, *Annalen der Physik*, t. XXI, 1881, p. 622.

hode; en même temps que le courant passait, de l'amalgame passait dans le mercure pur, à terre. Des expériences analogues ont été faites mn ⁽¹⁾ sur l'iodure d'argent solide.

doit se produire un tassement des molécules de dans le sens des potentiels décroissants. Si l'on sens du champ, le tassement se fera en sens il pourra se défaire aussi partiellement dans les il était peu avancé et où les forces moléculaires s encore suffisantes, de sorte qu'à la cohération superposer une légère augmentation de résis- a ne pourra apercevoir que lorsque la cohé- se produit simultanément ne sera plus assez ir la masquer. Ainsi s'expliqueraient simple- fets du changement de sens du courant que j'ai

vation de température rend ces tassements es, ainsi qu'il résulte des expériences de W.

contact chauffé doit donc avoir une sensibilité. e, et c'est ce que les expériences de Guthe ont.

seule des moitiés du contact est chauffée, il que ce soit celle dont les molécules ont le éplacer, c'est-à-dire celle dont le potentiel est é; ainsi s'explique encore le fait constaté par la sensibilité est plus grande pour le même éracteur quand il passe de la surface chaude à roide.

on revient à des intensités plus faibles que servi à cohérer, le tassement subsiste, et, si la varie réversiblement avec l'intensité, c'est e contact prend une température d'autant plus

MANN, *Annalen der Physik*, t. XXIV, p. 18, et t. XXXVIII,

CONTACT, COHÉRENCES

plus intense : la
densité augmente.

La distance des
intervenant un phé-
nomène n'étant
pas par les cor-
répondances en augmen-
tation dans le
milieu à travers
est d'autant plu

vis-à-vis de cela, di-
vers à ce que les va-
riations sur une f-
onction queraient les d-
ans la cohérence

FUSIONS.

Cohérence montrée
contact, qu'il n'y a
traces de fusion
de la diélectrique
phénomène de
confirmée par l'état
diverses, telles
rayons X et les ray-
ons gamma réalisées
recure, ou av-
ant que le rôle es-
sentiel du phénomène de la
densité.
nos antérieurs

n'est donc suffisante. Mais l'étude de l'action de la pression sur le contact montre qu'il se produit dans le cas de la pression des variations de résistance présentant de grandes analogies avec celles qui se produisent dans la cohération, et qui ne peuvent s'expliquer par les propriétés élastiques des métaux considérés en masse homogène. Il faut admettre qu'il se produit en chaque point du contact une modification qui est surtout importante quand la pression est très faible, c'est-à-dire précisément quand on se trouve dans les conditions où le contact fonctionne comme cohéreur. Les analogies entre la cohération et l'action de la pression nous conduisent à penser que c'est aussi cette modification qui, hâtée et exagérée par le passage du courant, constitue la cohération; elle doit consister en une pénétration mutuelle des couches de passage par diffusion de leurs molécules, phénomène déjà nécessaire pour expliquer les expériences classiques de W. Spring.

4° Cette explication est d'accord avec les phénomènes complexes rencontrés dans l'étude de la cohération par un courant continu, et sert à les éclairer. Ces phénomènes sont les suivants :

La résistance éprouve une diminution progressive dans le temps, qui constitue le phénomène irréversible de la cohération;

Elle éprouve en outre des variations réversibles quand la cohération n'a pas le temps de se produire, ou quand elle est complètement terminée;

Aucune discontinuité n'apparaît jamais dans ces phénomènes;

Le fait de changer le sens du courant pendant qu'il produit la cohération provoque des variations de résistance qui montrent nettement que le phénomène ne peut se ramener uniquement à des actions mécaniques ou thermiques, exercées sur une masse homogène.

proposée exige que la conductibilité
règles vite quand la densité diminue.
des métaux conduit en effet à cette
t est vérifié par des faits nombreux
restés sans lien jusqu'ici.

ours en s'aidant de la théorie ciné-
ompte au moins qualitatif de la plu-
s rencontrées dans l'étude de la
rant.

QUELQUES COMBINAISONS DU PLATINE;

. MAURICE BLONDEL.

INTRODUCTION.

es sur les composés du platine sont
, elles se sont étendues jusqu'à des
elle complication, que l'on pourrait
re des combinaisons les plus simples,
plus anciennement connues. Cepen-
platine ont été peu étudiés et les
nt salines de ces oxydes avec les
nais été isolées.

oprement dénommés *sels de platine*
icaux dans lesquels les éléments sont
qu'on ne peut les séparer par les ré-
s métalliques. Ces corps répondent
n des sels. On admet, en effet, que
la combinaison d'une base et d'un
n d'eau et qu'une base est un com-
ydraté du métal avec l'oxygène. Or
esséché à 100°, $\text{PtO}_2, \text{H}_2\text{O}$, ne se
cide sulfurique même concentré;

$\text{PtO}_2, \text{H}_2\text{O}$ n'est donc pas une base, bien qu'il en ait la composition. Si l'on combine une molécule d'hydrate platinique $\text{PtO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ avec 4 molécules d'acide chlorhydrique, on doit avoir un sel *neutre* et cependant on obtient ainsi un composé *acide* qui, traité par le nitrate d'argent ou par la potasse, ne précipite ni chlorure d'argent ni oxyde de platine. On peut enfin, comme je le montrerai dans le cours de ce travail, dissoudre jusqu'à PtO_2 dans 4HCl ; le corps résultant devrait, d'après la théorie des sels, être un sel *basique*, or il rougit fortement le tournesol et la présence d'un grand excès d'acide ne le détruit pas.

Voici donc des exemples pris parmi les composés platiniques, auxquels ne s'appliquent pas les définitions des bases et des sels, telles qu'elles sont actuellement admises. Cette contradiction entre la théorie et les faits observés n'est pas spéciale aux combinaisons du platine, on la rencontre fréquemment dans l'histoire des composés de la plupart des métaux.

Une étude approfondie des composés oxaliques et sulfuriques de l'oxyde de chrome a amené M. Wyruboff⁽¹⁾ à concevoir les sels métalliques, sous un aspect tout à fait différent. M. Wyruboff considère comme *composés normaux* ceux qui se sont formés par la combinaison de l'hydroxyde avec l'acide *sans* élimination d'eau. Dès qu'il y a élimination d'eau, on obtient un composé *anormal*, *omplexe*, un véritable éther plus ou moins saturé, ne donnant plus les réactions caractéristiques des éléments dont il est constitué. « Les hydroxydes, dit M. Wyruboff, n'agissent pas seulement par leur élément métallique, mais encore et surtout par l'ensemble des hydroxyles qu'ils renferment. » Ces hydroxyles peuvent être en partie *basiques*, *acides* ou même *alcooliques*. Cette

(¹) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXVII, 1902, p. 671.

théorie, basée sur des faits nombreux, a permis à M. Wyruboff d'expliquer les propriétés en apparence si paradoxales des composés oxaliques et sulfuriques du sesquioxyde de chrome; elle lui a montré, en outre, l'existence possible de toute une série de combinaisons nouvelles que l'expérience est venue confirmer.

Quant aux sels *basiques*, M. Wyruboff attribue la formation de la plupart d'entre eux à un phénomène de condensation, de polymérisation de l'hydroxyde avec ou sans élimination d'eau. Par le fait même de cette polymérisation, l'oxyde a nécessairement changé de valence et a pu ainsi fournir, avec une très faible quantité d'acide, des composés saturés ou même acides. Cette hypothèse explique très simplement la formation des corps condensés parfaitement définis qu'on trouve dans les terres rares : tels que $(\text{Ce}^3\text{O}^4)^{20} 4\text{HCl}$, $\text{Th O}^{48}\text{SO}^4\text{H}^2$, et aussi celle de *l'oxyde de fer colloïdal* qui ne serait pas un oxyde soluble comme on l'avait admis jusqu'ici, mais un sel acide, $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^n 4\text{HCl}$, d'un oxyde très polymérisé.

J'ai été amené souvent, au cours de ce travail, à faire appel à ces théories; elles m'ont permis d'éclaircir un peu certains points encore bien obscurs de l'histoire des composés du platine.

En entreprenant ces recherches je me proposai d'étudier le sulfate platinique; des difficultés rencontrées dès le début m'ont souvent obligé de m'écarter du but et m'ont entraîné, comme je vais le montrer, à l'étude d'autres composés sur lesquels il était impossible de ne pas m'arrêter.

La préparation du sulfate platinique nécessitait celle de l'oxyde platinique. Le procédé employé par Frémy pour se procurer cet oxyde me donnait des résultats irréguliers; il fallut préciser les conditions du succès et reconnaître qu'il était attaché à la formation exclusive d'un platinate soluble, polymérisable sous de faibles influences en produits insolubles.

La dissolution de l'oxyde platinique dans l'acide sulfurique, essayée suivant les indications de Berzélius, fournit un produit complexe. Il ne se forme pas un sulfate platinique, combinaison saline d'oxyde métallique et d'acide sulfurique, mais un groupement dans lequel ni l'oxyde de platine ni l'acide sulfurique ne sont décelés par leurs réactifs ordinaires, groupement que l'on peut appeler acide platisulfurique, rentrant dans le type des platisels $\text{Pt X}^{\circ} \text{M}^2$.

Ce n'est que dans des conditions très spéciales que j'ai pu obtenir de véritables combinaisons salines de l'oxyde platinique : sulfate et chlorhydrate. Cette dernière m'a fourni une série de polymères et par dédoublement un hydrate platinique cristallisé.

L'analyse et les réactions me permettaient dès lors de grouper les combinaisons platiniques : hydrates, platinates, chlorhydrates, dans deux séries parallèles à celles des combinaisons stanniques : combinaisons orthostanniques et métastanniques.

J'avais dû m'éloigner de l'expérience de Berzélius, mon point de départ. La complexité du produit qu'elle m'avait donné m'y ramena : à côté de l'acide platisulfurique, je reconnaissais l'existence d'un acide sesquioxypatisulfurique dont je parvins à séparer par les alcalis, je ne puis dire le sesquioxyde de platine, mais un composé extrêmement condensé ne renfermant avec cet oxyde que 1 pour 100 de soude.

La connaissance de cet oxyde me fit faire un retour sur les rapports supposés entre la série des platoxalates jaune clair et celle des platoxalates foncés. Selon les uns les deux séries étaient isomères, selon les autres une faible quantité d'un produit suroxydé ferait passer la couleur du jaune au brun.

Je cherchai à oxyder l'acide platoxalique. Cela me conduisit d'abord à découvrir un acide nouveau : l'acide pla-

tioxalique $\text{PtO}(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{H}^2$, composé plus oxygéné que l'acide platoxalique $\text{Pt}(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{H}^2$, ensuite à rejeter comme fausse l'une des hypothèses émise au sujet des platoxalates. L'autre fut écartée comme inutile, à la suite d'expériences montrant que la couleur brune de ces sels est simplement due à la présence d'un platoxalate acide.

A défaut de l'unité du sujet, j'espère que ce court exposé montrera le lien qui, sous une apparente incohérence, rattache ces recherches l'une à l'autre.

Ce travail entrepris sous la direction de M. Hautefeuille, mon regretté et vénéré maître, poursuivi avec l'aide des précieux conseils de M. Wyruboff, a été exécuté au laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Paris. Je suis heureux de présenter mes sincères remerciements à M. le Professeur Wallerant, Directeur du laboratoire de Minéralogie et d'exprimer à M. Wyruboff ma respectueuse reconnaissance.

CHAPITRE I.

HYDRATES PLATINIQUES.

ACTION DES ALCALIS SUR LES HYDRATES PLATINIQUES.

1° Hydrate platinique ($\text{PtO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$).

L'hydrate platinique s'obtient en décomposant les platinites par un acide. Les procédés anciennement employés par Döbereiner ⁽¹⁾, Berzélius ⁽²⁾ n'ont jamais fourni à ces savants qu'un oxyde impur, assez fortement polymérisé.

C'est à une méthode commode, indiquée par Frémy ⁽³⁾,

⁽¹⁾ *Pogg. Ann.*, t. XXVIII, 1833, p. 181.

⁽²⁾ *Traité de Chimie*, 5^e édition française, t. II, p. 443.

⁽³⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXXI, p. 478.

a recours aujourd'hui pour préparer l'hydrate. Je rappellerai que Frémy décompose le chlorure de potassium par un excès d'alcali et que, dans la solution soluble ainsi formée, il précipite l'hydrate par l'acide acétique. On obtient un oxyde noir, facilement soluble dans les acides étendus; et préparé, il n'est pas polymérisé. Il répond à la formule $\text{PtO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ et renferme fréquemment une petite quantité de chlorure et d'alcali. Je conserve aux produits de Frémy et de Frémy le nom d'oxyde platinique, mais pas sans faire, en raison de l'impossibilité de les séparer entièrement d'alcali, une réserve sur laquelle je reviendrai.

Dans un récent Mémoire, M. L. Wöhler (1) a montré que la composition de l'hydrate platinique est bien $\text{PtO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$; si on le sèche à l'air libre; il a remarqué que, dans le vide sec, l'hydrate perd très lentement $2\text{H}_2\text{O}$ et devient $\text{PtO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$. Cette composition se perd plus rapidement si l'on chauffe le produit pendant une longue dessiccation à cette température conduisant à $\text{PtO}_2, \text{H}_2\text{O}$. M. L. Wöhler n'insiste pas sur la distinction des composés qu'il obtient ainsi et qu'il considère comme l'oxyde platinique plus ou moins hydraté. Ces composés ont cependant des propriétés bien différentes de $\text{PtO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$. M. Wöhler, en étudiant la dissociation de l'oxyde platinique, a observé que la décomposition de $\text{PtO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ par la chaleur se poursuit régulièrement jusqu'à une température à laquelle il est transformé entièrement en oxyde platinique; il en conclut que les oxydes platiniques de Dudley (2), $\text{Pt}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$, et de Jorissen (3), Pt_3O_4 , ne peuvent pas exister. Il a reconnu, en outre, que le produit de Dudley, obtenu en chauffant

org. Chem., t. XL, 1904, p. 423.

chem. Jour., t. XXVIII, 1902, p. 59.

Real Prakt. Chem., (2), t. XVI, 1877, p. 345.

de la mousse de platine avec du peroxyde de sodium n'est qu'un hydrate platinique légèrement réduit; quant à l'oxyde de Jorgensen, c'est un mélange variable de $PtCl$ et de PtO . Bien que, de mon côté, je n'aie pas non plus réussi à obtenir du sesquioxyde de platine par l'action de la chaleur seule sur l'hydrate platinique, je tiens à faire remarquer dès maintenant que les dérivés du sesquioxyde de platine existent et qu'ils constituent, comme je le montrerai plus loin, des composés parfaitement définis.

La préparation de l'hydrate platinique exige la formation préalable d'un platinate. Il n'est pas possible, en effet, de retirer directement l'oxyde platinique de ses combinaisons avec les acides. Ces composés, chlorures, sulfates, et sont, comme je l'ai déjà dit, formés de radicaux complexes dans lesquels les éléments sont si intimement unis qu'ils ne permettent pas les réactions qui caractérisent les sels métalliques normaux. En particulier, ils ne fournissent pas d'hydrate platinique quand on les traite par les alcalis.

L'étude attentive de l'action des acides chlorhydrique et sulfurique sur l'hydrate platinique m'a montré que ces sels platiniques *normaux* pouvaient cependant exister. À l'inverse des composés précédents, ces corps sont extrêmement instables et l'eau seule suffit pour séparer l'acide de la base.

Hydrate platinique $PtO_2, 4H_2O$. — L'hydrate platinique pur, tel que je l'ai obtenu en dédoublant par dilution sa combinaison avec l'acide chlorhydrique, présente sous la forme d'un précipité blanc jaunâtre grumeleux. Lorsque le dédoublement est effectué lentement sur un dialyseur, il se présente sous forme de cristaux aciculaires, doués d'une forte action sur la lumière polarisée et fondés en croûtes jaune paille. L'oxyde ainsi préparé est très pur; ce procédé pourra par suite servir utilement la purification de l'oxyde de Frémy. Séché à l'air, il re-

me ce dernier $4\text{H}^2\text{O}$; les deux hydrates retirés des platiniques, soit des platinates, ont donc la composition $\text{PtO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$.

lorsqu'il est préparé et encore humide, l'hydrate platinique se dissout très facilement dans les acides étendus : il possède les propriétés caractéristiques des hydroxydes.

Il renferme, par conséquent, le groupement OH , dans lequel les hydroxyles peuvent être ou acides ou basiques, l'hydrate platinique étant susceptible de combiner soit avec les acides, soit avec les bases. L'étude de ces combinaisons nous permettra de pénétrer dans la constitution de l'hydrate platinique; elle montrera que, des quatre hydroxyles, deux sont acides et deux basiques.

La stabilité des composés normaux du platine est si grande qu'il est impossible d'isoler l'hydrate normal à l'état sec.

Une simple dessiccation dans l'air, un séjour même prolongé dans l'eau même suffisent pour transformer la molécule normale en une structure complexe; elle prend une couleur plus foncée et bientôt elle se dissout plus dans les acides étendus, il ne forme plus des composés normaux. La constitution de l'hydrate sec, qui donne la formule $\text{PtO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ n'est donc pas la même que celle de l'hydrate normal. De l'eau de simple hydratation est en fait la molécule de l'hydroxyde $\text{Pt}(\text{OH})^4$, il y a donc formation de l'hydroxyde *normal* en oxyde.

$\text{Pt}(\text{OH})^4\text{H}^2 = \text{PtO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$. (Ce corps fait partie de la série PtX^4H^2 , série de l'acide chloroplatinique H^2 .)

lorsqu'il perd lentement $2\text{H}^2\text{O}$ et devient



l'hydrate platinique, comme composition du moins, à l'oxyde platinique, de couleur ocreuse, autrefois obtenu par Döbereiner, qui ne se dissout qu'avec difficulté dans les acides.

MBINAISONS DU PLATINE.

taquent seulement si on le
ée et à chaud.

encore une molécule d'eau
 $\text{PtO} = \text{PtO}^2\text{H}^2$.

subit déjà un commenceme
ate à ce que sa dissolution
tient du chlorure platineu
de transformer l'hydrate
par l'action de la chaleur co
ius, Chenevix et Richter (1),

icés dans une nacelle ont été re
. Il est prudent de ne faire p
t l'air a été chassé du tube p
commençant à froid, la moue
ut suffirait pour provoquer

Trouvé.	
I.	II.
65,02	65,14
10,69 (calculé)	10,62 (cal
24,28 (p. dif.)	24,24 (p.)

calculé pour $2\text{H}^2\text{O} \dots$ 12

calculé pour $3\text{H}^2\text{O} \dots$ 18

ms avec les alcalis.

t ses polymères se combi
dédoublant par les acides
e Döbereiner (2), d'abord,
s oxydes platiniques. Les
nnent lieu à des réserves t
latينات alcalins. Cette é

origine des recherches que j'expose ici. M. Bellucci (¹), je n'ai plus à m'étendre sur ces platmates, mais il m'appartient encore et d'en faire connaître certaines propriétés qui iront l'attention de mon devancier. M. Bellucci a platmates qu'il a obtenus $\text{PtO}_2, \text{K}_2\text{O}, 3\text{H}_2\text{O}$, $3\text{H}_2\text{O}$ comme des composés complexes auxquelles la formule de constitution $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{K}_2$, ensuite dériver celle de l'acide platinique. De plus la formation des platmates poly- ble lui avoir échappé.

Moi, j'avais préparé les platmates alcalins $3\text{H}_2\text{O}, \text{PtO}_2, \text{K}_2\text{O}, 3\text{H}_2\text{O}$, en dissolvant platine récemment précipité, l'oxyde de Fré- emple, dans une lessive alcaline très con- liqueur clarifiée, décantée, évaporée sur irique me donna des croûtes jaunâtres for- lits cristaux agissant énergiquement sur la irisée; essorés et séchés dans le vide, ils pos- mposition ci-dessus indiquée. Ils sont très s l'eau, et leurs solutions précipitent de l'hy- ique quand on les traite par un acide étendu. ie bien des sels *normaux* et non des com- exes; leur formule de constitution doit être :



re que des 4(OH) de l'hydroxyde platinique ient sont basiques. Chauffés à 110° , ces com- dent pas d'eau, mais ils deviennent insolubles icilement attaquables par les acides. Leur n'a pas changé, mais leur constitution est mplexe $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{K}_2$ et analogue à celle de inique sec $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{H}_2$.

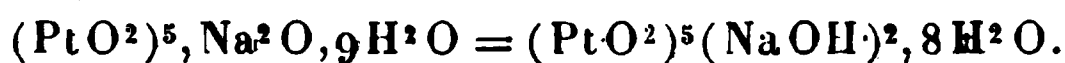
1. *Chem.*, t. LXIV, 1905, p. 168.

Or, ces cristaux de platinates normaux, dissous dans l'eau, possèdent la propriété qui leur est commune avec les sels à base d'oxyde platinique, de se polymériser rapidement dans leur dissolution étendue et de ne jouir de quelque stabilité qu'en dissolution très concentrée et en présence d'un excès d'alcali. Cela explique pourquoi les produits obtenus jusqu'ici, dans des conditions expérimentales qui ont d'ailleurs été généralement mal précisées, ont toujours été des produits condensés.

La dissolution de platinate normal, limpide, douée de réaction alcaline, prend, par une conservation de quelques jours, un aspect colloïdal et laisse déposer sous forme pulvérulente le platinate très peu soluble de Weiss et Döbereiner ⁽¹⁾



Sur le dialyseur, les conditions sont plus favorables à la polymérisation; une assez grande quantité de sel cristalloïde passe bien tout d'abord dans le vase extérieur, mais l'alcali est éliminé plus rapidement et après quelques jours il ne reste sur la membrane qu'une solution colloïdale de composition invariable renfermant le platine et la soude dans le rapport 5 Pt : 2 (NaOH). Cette solution, évaporée sur l'acide sulfurique, laisse des écailles rouges insolubles dans l'eau et qui, séchées dans le vide, ont pour composition :



Les conditions de la polymérisation ne peuvent toutefois être tellement réglées que parfois il ne se sépare, aux débuts de l'expérience, une petite quantité du platinate $(\text{PtO}^2)^3, \text{Na}^2\text{O}, 6\text{H}^2\text{O}$.

Analyse des platinates condensés. — La matière est attaquée lentement par de l'acide sulfurique concentré; on évapore l'excès

⁽¹⁾ *Pogg. Ann.*, t. XXVIII, 1833, p. 181.

d'acide et, par calcination au rouge, on obtient le platine et le sulfate de sodium.

1^o *Platinate de Döbereiner :*

	Calculé.	Trouvé.
3 { Pt.....	68,69	68,56
{ O ²	11,30	11,14 (calc.)
Na ² O.....	7,30	6,78
6H ² O.....	12,71	13,52 (par diff.)
	<hr/> 100,00	

2^o *Métoplátinate de sodium :*

	Calculé.	Trouvé.	
5 { Pt.....	71,70	72,36	71,32
{ O ²	11,80	11,84 (calc.)	11,71 (calc.)
Na ² O.....	4,58	4,45	4,80
9H ² O.....	11,92	11,35 (par diff.)	12,17 (par diff.)
	<hr/> 100,00		

Récemment préparée, la dissolution de platinate normal ne précipite pas immédiatement par les chlorures ou sulfates alcalins, ce qui arrive à la longue ou si la solution a été chauffée et qu'elle se soit ainsi polymérisée. Le précipité de platinate condensé entraîne toujours une quantité, fort variable du reste, d'acides chlorhydrique ou sulfurique.

Les combinaisons que je viens d'étudier manifestent en somme, dans leurs compositions et leurs propriétés, une certaine analogie avec les stannates et les métastannates. L'analogie des platinates et des stannates, d'ailleurs reconnue par M. Bellucci, ressort mieux encore de l'examen qu'il a pu faire des produits cristallisés, de leur forme rhomboédrique, du voisinage de leurs angles. C'est pourquoi je me crois autorisé à désigner ces combinaisons du platine sous le nom d'*orthoplatinates* et de *métoplati-*

.....	$\text{PtO}^2, \text{Na}^2\text{O}, 3\text{H}^2\text{O}$
.....	$\text{SnO}^2, \text{Na}^2\text{O}, 3\text{H}^2\text{O}$
.....	$(\text{PtO}^2)^5, 10\text{H}^2\text{O}$
.....	$(\text{SnO}^2)^5, 5\text{H}^2\text{O}$
ium...	$(\text{PtO}^2)^5, \text{Na}^2\text{O}, 9\text{H}^2\text{O}$
ium...	$(\text{SnO}^2)^5, \text{Na}^2\text{O}, 4\text{H}^2\text{O}$

marquer que les composés métaplatiniques différents de préparation ne sont d'ail-

ment facilement le métaplatinate en l'autre sont décomposés par les acides en liberté de l'acide ortho- l'acide chlorhydrique étendu ou de l'acide sulfurique, et n'est que difficilement soluble dans le

ce qui a été appliquée, comme je l'ai dit et par Frémy à la préparation des métaplatinates.

On traitait une solution de chlorure platinique par le carbonate de sodium, évaporait à sec et traitait la masse insoluble par l'acide chlorhydrique étendu, on obtenait un produit de couleur blanche soluble dans les acides, auquel il manquait $\text{PtO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$, mais qui, en réaction avec l'alcali, était entièrement débarrassé d'alcali. En séchage des orthoplatinates alcalins, dans les conditions de l'expérience, on obtenait le métaplatinate qui, difficilement soluble, est complètement décomposé par l'acide chlorhydrique en liberté de l'oxyde métaplatinique retenu par l'alcali très condensé.

Frémy (1) indique de traiter le chloroplatinate de potassium par un excès de potasse et de décomposer la dissolution ainsi obtenue par l'acide acétique. Il obtient ainsi un précipité qui, par sa composition comme par ses propriétés, s'identifie avec l'hydrate orthoplatinique précédemment décrit. Toutefois, Frémy ne donne point de détails suffisamment précis sur la conduite des opérations. J'ai dû les répéter bien des fois et j'ai pu constater que l'on ne transformait à coup sûr le chloroplatinate en orthoplatinate qu'aux conditions suivantes :

Employer une proportion de potasse pour le moins égale à 1,5 fois la proportion calculée, une proportion d'eau strictement suffisante pour réduire en bouillie épaisse le mélange de chloroplatinate et de potasse, chauffer quelques instants au bain-marie. Si l'on emploie moins de potasse ou plus d'eau, l'orthoplatinate subit une polymérisation plus ou moins avancée au sein de la liqueur et le produit de la préparation se rapproche du produit préparé par Dœbereiner.

CHAPITRE II.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR L'HYDRATE PLATINIQUE.

L'action de l'acide chlorhydrique sur les composés platiniques, et notamment son action sur l'oxyde à la température ordinaire, donne toujours naissance à de l'acide chloroplatinique PtCl^6H^2 , c'est-à-dire à une combinaison formée avec un dégagement de chaleur considérable [79^{Cal} d'après M. l'igeon (2)], dans laquelle le groupement des éléments est tel que l'on ne peut, à l'aide même des alcalis, de l'acide sulfurique, du nitrate d'argent,

(1) FRÉMY, *loc. cit.*

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. II, 1894, p. 468.

séparer que partiellement le chlore et le platine. L'acide chloroplatinique n'est donc pas un composé normal, pas plus d'ailleurs que le chlorure de platine de Norton, $\text{PtCl}_4, 5\text{H}_2\text{O}$. Norton ⁽¹⁾ préparait ce corps en décomposant le chloroplatinate d'argent par l'eau bouillante :



Il le considérait comme un hydrate de tétrachlorure de platine. S'il en était ainsi, on devrait pouvoir facilement le déshydrater par l'action de la chaleur seule, et obtenir PtCl_4 anhydre. Or M. Pigeon ⁽²⁾ a montré combien le départ de la dernière molécule d'eau était pénible ; il nécessite, en effet, une température de 215° , dans le vide et en présence de potasse fondue. Le tétrachlorure de platine anhydre ainsi obtenu se dissout instantanément dans l'eau pour donner de nouveau le chlorure de Norton.

Les récents travaux de MM. Miollatti et Bellucci ⁽³⁾ ont nettement établi la constitution du chlorure de Norton. Ce corps fait partie de leurs acides chloroplatiniques, composés qui dérivent tous de l'acide chloroplatinique PtCl_6H^2 , ainsi que le montre le Tableau suivant :

Acide chloroplatinique.....	PtCl_6H^2
Acide pentachloroplatinique.....	$\text{PtCl}_5(\text{OH})\text{H}^2$
Acide tétrachloroplatinique (chlorure de Norton).....	$\text{PtCl}_4(\text{OH})^2\text{H}^2$
Acide trichloroplatinique.....	$\text{PtCl}_3(\text{OH})^3\text{H}^2$
Acide dichloroplatinique.....	$\text{PtCl}_2(\text{OH})^4\text{H}^2$
Acide monochloroplatinique.....	$\text{PtCl}(\text{OH})^5\text{H}^2$

Ces acides forment une série complète entre l'acide chloroplatinique et l'acide platinique $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{H}^2$, composé complexe dérivé de l'hydrate de l'hydroxyde normal

⁽¹⁾ *Journ. prakt. Chem.*, 2^e série, t. II, p. 469.

⁽²⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, loc. cit.

⁽³⁾ *Z. anorg. Chem.*, t. XXI, 1899, p. 445, et t. XXVI, 1901, p. 203.

O. Ce sont tous des acides capables de s'assez nettement définis, dont la plupart est par MM. Miolatti et Bellucci.

Il n'a donc aucune combinaison résultant de l'acide chlorhydrique avec l'hydrate platinique et les propriétés générales des sels métalliques. On a donc attentivement ce qui se passe lorsque l'on chauffe à 0°, l'oxyde de Frémy $\text{PtO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ avec l'acide chlorhydrique étendu de 5 volumes d'eau, que la dissolution de l'oxyde, très lente, se fait sans donner, au moins dès le début, une quantité appréciable d'acide chloroplatinique. En même temps, la dissolution de l'oxyde est reconnue d'une part qu'elle ne précipite avec le chlorure de potassium, d'autre part que la dilution de l'oxyde de platine absolument exempt de chlorure, par cette dissolution l'oxyde de platine forme avec l'acide chlorhydrique un véritable sel normal et, qui n'est échappé jusqu'à présent aux chimistes, si ce n'est par l'extrême difficulté de sa dissolution, cela tient à ce que, même à la température de 0° même, il se dissout très rapidement en acide chloroplatinique.

Il n'étant réalisable qu'à la faveur d'un excès d'acide chlorhydrique, je ne pouvais déterminer le rapport entre l'acide et l'oxyde se sont unis. Mais par l'analyse du sulfate normal $\text{Pt}(\text{OH})_2, \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, et d'autre plus loin, le chlorhydrate doit avoir une composition correspondant à la formule $\text{Pt}(\text{OH})_2, 2\text{HCl} + \text{Aq.}$ On voit donc que l'oxyde orthoplatinique $\text{PtO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ se dissout dès que l'on a recours au chlorhydrate; celui-ci est immédiatement dédoublé et se sépare en grumeaux; sur le dialyseur il se dissout lentement et l'oxyde apparaît avec l'aspect que j'ai déjà décrit.

Il n'y a donc sur la dissolution de l'hydrate platinique

ue dilué et à basse température, passer plus loin l'étude des com-
e. J'ai fait remarquer que cette
enée rapidement si l'on ne voulait
ansformer bientôt en acide chlo-
été nécessaire de ne pas attendre
dissous. Le résidu, séparé par le
mélange d'hydrate platinique et
lué, prend avec le temps une cou-
lus foncée et devient totalement
analyse montre que le platine et
approximativement dans le rap-
ion aqueuse concentrée présente
:

acide;
as de chloroplatinate de potassium
re de potassium, mais donne par
alin (chlorure, nitrate, etc.) un
r'une plus grande quantité d'eau

écipitée par l'acide chlorhydrique
ité se redissout bientôt; la liqueur
que de l'acide chloroplatinique,
it être précipité à l'état de chloro-

ent une frappante analogie avec
omposés condensés ferriques que
rés en faisant dissoudre jusqu'à
ue dans le chlorure ferrique. Nous
des produits de même ordre que
eur formation est d'ailleurs iden-

L'acide chloroplatinique, dû à la
hydrate normal, a dissous peu à

Phys., 3^e série, t. LVII, 1859, p. 296.

8^e série, t. VI. (Septembre 1905.) 7

M. BLONDEL.

que pour former les composés con-
sons de voir les propriétés caractéris-
ies, outre qu'elles nous donnent une
nature de tels produits, nous montrent
er d'une façon rationnelle, il suffira
is possible d'oxyde platinique dans
que. Mais, ainsi que pour les com-
'obtient un composé défini que par la

les recherches qui me sont propres
Engel (¹) avait déjà employé l'acide
a dissolution de l'oxyde de platine.
ature ordinaire, il avait dissous 1^{mol}
cide chloroplatinique et avait obtenu,
un hydrate de tétrachlorure de pla-
a la composition $\text{PtCl}_4, 4\text{H}_2\text{O}$.



ailleurs reconnu que son produit ne
quantité d'eau de cristallisation, du
 $\text{PtCl}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ (cristallisé en liqueur
rt, M. Pigeon (²) avait obtenu, par la
solution aqueuse de PtCl_4 , un com-
ibua la composition $\text{PtCl}_4, 7\text{H}_2\text{O}$;
devient $\text{PtCl}_4, 4\text{H}_2\text{O}$. J'ai répété l'ex-
l, j'ai obtenu des cristaux qui, essorés
bre à 15° jusqu'à poids constant, ren-
s cristaux sont des aiguilles qui s'étei-
ongement; leur manque de netteté ne
soumettre à une détermination cristal-
s sur l'acide sulfurique ils n'ont gardé
ant l'hydrate de M. Engel. Ayant

L, 1888, p. 100.

de Chim., loc. cit.

subi un commencement d'efflorescence, ils auraient pu présenter la composition de l'hydrate de M. Pigeon.

Le sel de Norton $\text{PtCl}^4, 5\text{H}^2\text{O}$, recristallisé dans l'eau pure, m'a donné le composé $\text{PtCl}^4, 8\text{H}^2\text{O}$, puis par efflorescence celui de M. Engel $\text{PtCl}^4, 4\text{H}^2\text{O}$.

En résumé le composé de Norton (acide tétrachloroplatinique) présente les hydrates suivants :

- $\text{PtCl}^4, 8\text{H}^2\text{O}$ (séché à l'air).
 $\text{PtCl}^4, 4\text{H}^2\text{O}$ (séché dans le vide sec).
 $\text{PtCl}^4, 5\text{H}^2\text{O}$ cristallisé en liqueur nitrique (préparation de Norton).
 $\text{PtCl}^4, \text{H}^2\text{O}$ déshydratation des composés précédents à 100° en présence de potasse fondue (M. Pigeon).

Analyse. — Ces composés dissous dans l'eau ont été réduits, par le magnésium ⁽¹⁾; dans la liqueur filtrée, séparée du Pt, on a dosé Cl par le nitrate d'argent.

	Calculé.	(a). Trouvé.		(b). Trouvé
		I.	II.	
Pt.....	40,47	40,39	40,56	40,74
Cl ⁴	29,55	29,38	29,34	29,26
8H ² O .	29,98	30,23 (p. d.)	30,20 (p. d.)	30,00 (p. d.)
	100,00			

	Perte dans le vide.		Calculé pour 4H ² O.
(a).....	14,91	14,80	14,98
(b).....	15,00		14,98

(a) sel de M. Engel; (b) sel de Norton.

Mais l'oxyde de platine peut être dissous dans l'acide

⁽¹⁾ Ce procédé d'analyse très commode a été appliqué par M. Miolatti pour l'analyse de ses combinaisons chlorées du platine (*Z. anorg. Chem.*, t. XXII, 1899, p. 445).

M. BLONDEL.

en quantité beaucoup plus considérable
proposer l'expérience de M. Engel, car je
prendre 5PtO_2 dans $1\text{PtCl}_6\text{H}_2$.

Dans ces recherches, d'une part, l'acide
provenant de la dissolution de la mousse
d'acide chlorhydrique saturé de chlore⁽¹⁾,
d'oxyde orthoplatinique cristallin prove-
nant de l'orthochlorhydrate par l'eau.
L'intervention de composés nitreux ou
la solution de l'oxyde cristallisé est, il est
à peu près que celle de l'oxyde gélatineux de
platin n'a d'autre inconvénient qu'une durée
d'opération.

Proc. — Une solution d'acide chloropla-
tinique renfermant 4^g de platine a été main-
tenue dans une fiole à fond plat; on y a projeté
portions à la fois, et au fur et à mesure de
la plume, de l'oxyde de platine préparé peu
avant l'emploi. Le ménagement de la tem-
pérature assujettissant des additions et
l'évaporation de l'oxyde avaient pour but
la cristallisation de celui-ci et la diminution
de solubilité. Avec ces précautions, ce n'est
qu'au bout d'un mois de chauffe que la liqueur a
pu recevoir une addition nouvelle d'oxyde. Elle
est devenue limpide, de couleur rouge très
foncée, n'était fortement acide au tournesol; ni
l'ébullition ne la troublaient aucunement.

Après avoir vidé elle se dessèche sans se prendre
et laisse un résidu d'un rouge presque noir, entièrement
soluble. Ces écailles reportées à l'humidité se
dissolvent et sont projetées vivement dans toutes les di-

mandé par Dittmar et Mac Arthur (*Transact. of
Edinburgh*, t. XXXVIII, 2^e partie, p. 561).

il se retrouve du reste assez fréquemment chlorés condensés.

J'ai toujours donné le rapport $\text{Pt} : \text{Cl} = 1 : 1$ (0,99; 0,95; 1,1), bien que dans l'essai j'ai fait varier la température de 60° à 100°. Je ne prétends pas d'ailleurs, malgré la composition de la liqueur platinique, que c'est un composé unique et je m'abstiens de lui donner la constitution d'un tel composé. La liqueur diluée et mise sur le dialyseur laisse rapidement un composé chloré de platine chlorhydrique. Après quelques jours, il ne passe plus de platine; il passe en solution chlorhydrique, mais en quantité rapidement décroissante jusqu'au moment où le rapport du Pt au Cl passe au-dessous de 1,60 et 1,25 : 1. L'acide chlorhydrique devient extrêmement concentré; il s'arrête pendant plusieurs jours, puis, comme s'il se formait des produits qui, se polymérisant bientôt, abandonnent une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique. Après six semaines, quelquefois même après huit semaines, le nitrate d'argent cesse de troubler le liquide resté sur le dialyseur et le liquide est acide; il est resté acide au tournesol et ne trouble pas la transmission de la lumière. Si on le transmise, il paraît trouble par suite de la formation de colloïdes; il a donc les propriétés caractéristiques des colloïdes; il se coagule spontanément et alors l'acide chlorhydrique est expulsée dans le vase récepteur. Les colloïdes du nitrate ferrique ont aussi cette propriété, mais sans qu'il y ait de l'acide nitrique (²). La coagulation

de la liqueur qui passe est environ le huitième du platine

² *U. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXI, 1899, p. 137.

chloroplatinique en quantité beaucoup plus considérable que ne le laisse supposer l'expérience de M. Engel, car je suis arrivé à dissoudre 5PtO^2 dans $1\text{PtCl}^0\text{H}^2$.

J'ai employé dans ces recherches, d'une part, l'acide chloroplatinique provenant de la dissolution de la mousse de platine dans l'acide chlorhydrique saturé de chlore⁽¹⁾, d'autre part, l'oxyde orthoplatinique cristallin provenant de la décomposition de l'orthochlorhydrate par l'eau. J'ai ainsi évité l'intervention de composés nitreux ou alcalins; la dissolution de l'oxyde cristallisé est, il est vrai, plus pénible que celle de l'oxyde gélatineux de Frémy, mais cela n'a d'autre inconvénient qu'une durée plus grande de l'opération.

Mode opératoire. — Une solution d'acide chloroplatinique au dixième renfermant 4^g de platine a été maintenue vers 60° dans une fiole à fond plat; on y a projeté par très petites portions à la fois, et au fur et à mesure de la dissolution complète, de l'oxyde de platine préparé peu avant le moment de l'emploi. Le ménagement de la température, le fractionnement assujettissant des additions et même de la préparation de l'oxyde avaient pour but d'éviter la polymérisation de celui-ci et la diminution corrélative de sa solubilité. Avec ces précautions, ce n'est toutefois qu'après un mois de chauffe que la liqueur a refusé de dissoudre une addition nouvelle d'oxyde. Elle était alors parfaitement limpide, de couleur rouge très foncé; sa réaction était fortement acide au tournesol; ni la dilution ni l'ébullition ne la troublaient aucunement. Evaporée dans le vide elle se dessèche sans se prendre en gelée, en écailles d'un rouge presque noir, entièrement solubles dans l'eau. Ces écailles reportées à l'humidité se distendent et sont projetées vivement dans toutes les di-

(¹) Procédé recommandé par Dittmar et Mac Arthur (*Transact. of the Royal Soc. of Edinburg*, t. XXXVIII, 2^e partie, p. 561).



rections, propriété qui se retrouve du reste assez fréquemment chez les composés chlorés condensés.

Leur analyse m'a toujours donné le rapport $\text{Pt} : \text{Cl} = 1 : 1$ (trouvé : 0,98; 1,00; 0,99; 0,95; 1,1), bien que dans leur préparation on ait fait varier la température de 60° à 95° et la dilution. Je ne prétends pas d'ailleurs, malgré la constance de la composition de la liqueur platinique, qu'elle renferme un composé unique et je m'abstiens de toute hypothèse sur la constitution d'un tel composé. Toujours est-il que la liqueur diluée et mise sur le dialyseur laisse passer très rapidement un composé chloré de platine ⁽¹⁾ et de l'acide chlorhydrique. Après quelques jours, la membrane ne laisse plus passer de platine; il passe encore de l'acide chlorhydrique, mais en quantité rapidement décroissante, jusqu'au moment où le rapport du Pt au Cl est sur le dialyseur compris entre 1,60 et 1,25 : 1. Dès lors le départ d'acide chlorhydrique devient extrêmement lent et intermittent; il s'arrête pendant plusieurs jours pour reprendre ensuite, comme s'il se formait des produits condensés instables qui, se polymérisant bientôt, abandonnent peu à peu une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique. Ce n'est qu'après six semaines, quelquefois davantage, que le nitrate d'argent cesse de louchir les eaux de dialyse. Le liquide resté sur le dialyseur est devenu rouge très foncé; il est resté acide au tournesol et transparent en lumière transmise, il paraît trouble par réflexion. Il présente donc les propriétés caractéristiques des colloïdes. Parfois il se coagule spontanément et alors une trace d'acide chlorhydrique est expulsée dans le vase extérieur. Les solutions colloïdales du nitrate ferrique condensé présentent aussi cette propriété, mais sans qu'il y ait mise en liberté d'acide nitrique ⁽²⁾. La coagulation

⁽¹⁾ La quantité du platine qui passe est environ le huitième du platine total.

⁽²⁾ M. WYROUBOFF, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXI, 1899, p. 137.

que en quantité beaucoup plus considérable se supposer l'expérience de M. Engel, car je dissoudre 5PtO^2 dans $1\text{PtCl}^6\text{H}^2$.

ré dans ces recherches, d'une part, l'acide que provenant de la dissolution de la mousse ns l'acide chlorhydrique saturé de chlore (¹), l'oxyde orthoplatinique cristallin prove-composition de l'orthochlorhydrate par l'eau. ité l'intervention de composés nitreux ou dissolution de l'oxyde cristallisé est, il est inible que celle de l'oxyde gélatineux de cela n'a d'autre inconvénient qu'une durée le l'opération.

atoire. — Une solution d'acide chloropla-xième renfermant 4^e de platine a été main-^o dans une fiole à fond plat; on y a projeté les portions à la fois, et au fur et à mesure de complète, de l'oxyde de platine préparé peu-ent de l'emploi. Le ménagement de la tem-fractionnement assujettissant des additions et préparation de l'oxyde avaient pour but olymérisation de celui-ci et la diminution e sa solubilité. Avec ces précautions, ce n'est après un mois de chauffe que la liqueur a ssoudre une addition nouvelle d'oxyde. Elle arfaitement limpide, de couleur rouge très action était fortement acide au tournesol; ni ni l'ébullition ne la troublaient aucunement. ns le vide elle se dessèche sans se prendre écailles d'un rouge presque noir, entièrement s l'eau. Ces écailles reportées à l'humidité se t sont projetées vivement dans toutes les di-

ecommandé par Dittmar et Mac Arthur (*Transact. of of Edinburg*, t. XXXVIII, 2^e partie, p. 561).

rections, propriété qui se retrouve du reste assez fréquemment chez les composés chlorés condensés.

Leur analyse m'a toujours donné le rapport $\text{Pt} : \text{Cl} = 1 : 1$ (trouvé : 0,98; 1,00; 0,99; 0,95; 1,1), bien que dans leur préparation on ait fait varier la température de 60° à 95° et la dilution. Je ne prétends pas d'ailleurs, malgré la constance de la composition de la liqueur platinique, qu'elle renferme un composé unique et je m'abstiens de toute hypothèse sur la constitution d'un tel composé. Toujours est-il que la liqueur diluée et mise sur le dialyseur laisse passer très rapidement un composé chloré de platine ⁽¹⁾ et de l'acide chlorhydrique. Après quelques jours, la membrane ne laisse plus passer de platine; il passe encore de l'acide chlorhydrique, mais en quantité rapidement décroissante, jusqu'au moment où le rapport du Pt au Cl est sur le dialyseur compris entre 1,60 et 1,25 : 1. Dès lors le départ d'acide chlorhydrique devient extrêmement lent et intermittent; il s'arrête pendant plusieurs jours pour reprendre ensuite, comme s'il se formait des produits condensés instables qui, se polymérisant bientôt, abandonnent peu à peu une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique. Ce n'est qu'après six semaines, quelquefois davantage, que le nitrate d'argent cesse de louchir les eaux de dialyse. Le liquide resté sur le dialyseur est devenu rouge très foncé; il est resté acide au tournesol et transparent en lumière transmise, il paraît trouble par réflexion. Il présente donc les propriétés caractéristiques des colloïdes. Parfois il se coagule spontanément et alors une trace d'acide chlorhydrique est expulsée dans le vase extérieur. Les solutions colloïdales du nitrate ferrique condensé présentent aussi cette propriété, mais sans qu'il y ait mise en liberté d'acide nitrique ⁽²⁾. La coagulation

⁽¹⁾ La quantité du platine qui passe est environ le huitième du platine total.

⁽²⁾ M. WYROUBOFF, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXI, 1899, p. 137.

que en quantité beaucoup plus considérable se supposer l'expérience de M. Engel, car je dissoudre 5PtO^2 dans $1\text{PtCl}^4\text{H}^2$.

ré dans ces recherches, d'une part, l'acide que provenant de la dissolution de la mousse ns l'acide chlorhydrique saturé de chlore (¹), , l'oxyde orthoplatinique cristallin prove-composition de l'orthochlorhydrate par l'eau. ité l'intervention de composés nitreux ou dissolution de l'oxyde cristallisé est, il est nible que celle de l'oxyde gélatineux de cela n'a d'autre inconvénient qu'une durée de l'opération.

atoire. — Une solution d'acide chloropla-xième renfermant 4^g de platine a été main-^o dans une fiole à fond plat; on y a projeté tes portions à la fois, et au fur et à mesure de complète, de l'oxyde de platine préparé peu nent de l'emploi. Le ménagement de la tem-fractionnement assujettissant des additions et préparation de l'oxyde avaient pour but olymérisation de celui-ci et la diminution e sa solubilité. Avec ces précautions, ce n'est après un mois de chauffe que la liqueur a ssoudre une addition nouvelle d'oxyde. Elle arfaitement limpide, de couleur rouge très action était fortement acide au tournesol; ni ni l'ébullition ne la troublaient aucunement. ns le vide elle se dessèche sans se prendre écailles d'un rouge presque noir, entièrement s l'eau. Ces écailles reportées à l'humidité se t sont projetées vivement dans toutes les di-

ecommandé par Dittmar et Mac Arthur (*Transact. of of Edinburg*, t. XXXVIII, 2^e partie, p. 561).

rections, propriété qui se retrouve du reste assez fréquemment chez les composés chlorés condensés.

Leur analyse m'a toujours donné le rapport $\text{Pt} : \text{Cl} = 1 : 1$ (trouvé : 0,98; 1,00; 0,99; 0,95; 1,1), bien que dans leur préparation on ait fait varier la température de 60° à 95° et la dilution. Je ne prétends pas d'ailleurs, malgré la constance de la composition de la liqueur platinique, qu'elle renferme un composé unique et je m'abstiens de toute hypothèse sur la constitution d'un tel composé. Toujours est-il que la liqueur diluée et mise sur le dialyseur laisse passer très rapidement un composé chloré de platine ⁽¹⁾ et de l'acide chlorhydrique. Après quelques jours, la membrane ne laisse plus passer de platine; il passe encore de l'acide chlorhydrique, mais en quantité rapidement décroissante, jusqu'au moment où le rapport du Pt au Cl est sur le dialyseur compris entre 1,60 et 1,25 : 1. Dès lors le départ d'acide chlorhydrique devient extrêmement lent et intermittent; il s'arrête pendant plusieurs jours pour reprendre ensuite, comme s'il se formait des produits condensés instables qui, se polymérisant bientôt, abandonnent peu à peu une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique. Ce n'est qu'après six semaines, quelquefois davantage, que le nitrate d'argent cesse de louchir les eaux de dialyse. Le liquide resté sur le dialyseur est devenu rouge très foncé; il est resté acide au tournesol et transparent en lumière transmise, il paraît trouble par réflexion. Il présente donc les propriétés caractéristiques des colloïdes. Parfois il se coagule spontanément et alors une trace d'acide chlorhydrique est expulsée dans le vase extérieur. Les solutions colloïdales du nitrate ferrique condensé présentent aussi cette propriété, mais sans qu'il y ait mise en liberté d'acide nitrique ⁽²⁾. La coagulation

⁽¹⁾ La quantité du platine qui passe est environ le huitième du platine total.

⁽²⁾ M. WYROUBOFF, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXI, 1899, p. 137.

chloroplatinique en quantité beaucoup plus considérable que ne le laisse supposer l'expérience de M. Engel, car je suis arrivé à dissoudre 5PtO_2 dans $1\text{PtCl}^0\text{H}_2$.

J'ai employé dans ces recherches, d'une part, l'acide chloroplatinique provenant de la dissolution de la mousse de platine dans l'acide chlorhydrique saturé de chlore (¹), d'autre part, l'oxyde orthoplatinique cristallin provenant de la décomposition de l'orthochlorhydrate par l'eau. J'ai ainsi évité l'intervention de composés nitreux ou alcalins; la dissolution de l'oxyde cristallisé est, il est vrai, plus pénible que celle de l'oxyde gélatineux de Frémy, mais cela n'a d'autre inconvénient qu'une durée plus grande de l'opération.

Mode opératoire. — Une solution d'acide chloroplatinique au dixième renfermant 4^g de platine a été maintenue vers 60° dans une fiole à fond plat; on y a projeté par très petites portions à la fois, et au fur et à mesure de la dissolution complète, de l'oxyde de platine préparé peu avant le moment de l'emploi. Le ménagement de la température, le fractionnement assujettissant des additions et même de la préparation de l'oxyde avaient pour but d'éviter la polymérisation de celui-ci et la diminution corrélative de sa solubilité. Avec ces précautions, ce n'est toutefois qu'après un mois de chauffe que la liqueur a refusé de dissoudre une addition nouvelle d'oxyde. Elle était alors parfaitement limpide, de couleur rouge très foncé; sa réaction était fortement acide au tournesol; ni la dilution ni l'ébullition ne la troublaient aucunement. Evaporée dans le vide elle se dessèche sans se prendre englée, en écailles d'un rouge presque noir, entièrement solubles dans l'eau. Ces écailles reportées à l'humidité se distendent et sont projetées vivement dans toutes les di-

(¹) Procédé recommandé par Dittmar et Mac Arthur (*Transact. of the Royal Soc. of Edinburg*, t. XXXVIII, 2^e partie, p. 561).



rections, propriété qui se retrouve du reste assez fréquemment chez les composés chlorés condensés.

Leur analyse m'a toujours donné le rapport $\text{Pt} : \text{Cl} = 1 : 1$ (trouvé : 0,98; 1,00; 0,99; 0,95; 1,1), bien que dans leur préparation on ait fait varier la température de 60° à 95° et la dilution. Je ne prétends pas d'ailleurs, malgré la constance de la composition de la liqueur platinique, qu'elle renferme un composé unique et je m'abstiens de toute hypothèse sur la constitution d'un tel composé. Toujours est-il que la liqueur diluée et mise sur le dialyseur laisse passer très rapidement un composé chloré de platine ⁽¹⁾ et de l'acide chlorhydrique. Après quelques jours, la membrane ne laisse plus passer de platine; il passe encore de l'acide chlorhydrique, mais en quantité rapidement décroissante, jusqu'au moment où le rapport du Pt au Cl est sur le dialyseur compris entre 1,60 et 1,25 : 1. Dès lors le départ d'acide chlorhydrique devient extrêmement lent et intermittent; il s'arrête pendant plusieurs jours pour reprendre ensuite, comme s'il se formait des produits condensés instables qui, se polymérisant bientôt, abandonnent peu à peu une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique. Ce n'est qu'après six semaines, quelquefois davantage, que le nitrate d'argent cesse de louchir les eaux de dialyse. Le liquide resté sur le dialyseur est devenu rouge très foncé; il est resté acide au tournesol et transparent en lumière transmise, il paraît trouble par réflexion. Il présente donc les propriétés caractéristiques des colloïdes. Parfois il se coagule spontanément et alors une trace d'acide chlorhydrique est expulsée dans le vase extérieur. Les solutions colloïdales du nitrate ferrique condensé présentent aussi cette propriété, mais sans qu'il y ait mise en liberté d'acide nitrique ⁽²⁾. La coagulation

⁽¹⁾ La quantité du platine qui passe est environ le huitième du platine total.

⁽²⁾ M. WYROUBOFF, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXI, 1899, p. 137.

M. BLONDEL.

sée se produit inmanquablement sous l'élévation de température ou par l'addition d'une quantité de sulfate ou de chlorure

coagulation, après dessiccation à 100°.



tière séchée à 100°-105° a été réduite dans l'acide. On a recueilli l'acide chlorhydrique et le nitrate d'argent.

Trouvé.	
70,95	71,80
11,65 (calc.)	11,81 (calc.)
5,31	5,24
12,09 (par diff.)	11,15 (par diff.)

appelé que j'ai trouvé pour la composition du chlorhydrate de sodium :



1) a trouvé pour la composition du chlorhydrate d'oxyde de platine est

ge brun, très dense, complètement froide qui ne paraît pas lui enlever de jours de contact. L'acide chlorhydrique le transformant en acide qui n'est pas exempt d'une trace d'acide chlorhydrique. La production de ce dernier, due à l'action réductrice du parchemin, est analysée au permanganate.

COMBINAISONS DU PLATINE.

est sans action sur le métal
lui enlève de l'acide chlorhydrique
lente à la vérité : dans un
cas a pas fallu moins de 10
ici est la transformation en
métaplatinique.



séchée à 100°-105° a été égale
- On n'a pas trouvé de chlore

Calculé.	Trouvé.
79,55	79,15
13,08	13,05 (calc.)
7,37	7,80 (p. d.)
<hr/> 100,00	

condensé lui-même que l'acide
respondant exactement par
à l'acide métastannique :



sur l'action des dissolutions
énergiquement un peu de

intéressant de repasser de
platinates, mais telle est la
ion des alcalis que la dissolution
s'accompagne d'une déposition

desséché peut être porté
jusqu'à 180° sans perdre de
10°, il commence à se décomposer
en chlore et production
chlorure platinéux. Les
sont plus résistants : comme
le composé de Béchamp

condensé, desséché et devenu dès lors insoluble, perd de l'acide chlorhydrique à 200° et se transforme en un produit soluble, qui jouit des propriétés des corps de Péan de Saint Gilles ⁽¹⁾; en outre, l'ammoniaque sépare des composés de Béchamp et de Péan de Saint Gilles deux oxydes ferriques bien différents l'un de l'autre par leur aspect et leurs propriétés.

La réaction la plus intéressante de la dissolution de l'oxyde platinique dans l'acide chloroplatinique est certainement celle qui donne naissance au métachlorhydrate. Cependant les propriétés de cette dissolution doivent nous arrêter encore un instant. Comme les dissolutions ferriques de Béchamp, la solution platinique donne immédiatement, par l'addition de sels alcalins, un précipité soluble dans l'eau pure; à la différence des solutions de Béchamp, elle ne précipite pas à froid, mais seulement à la température d'ébullition par les acides sulfurique et nitrique.

Je n'ai pu, du moins dans les conditions où je me suis placé, dissoudre plus de 5^{mol} d'oxyde de platine dans 1^{mol} de chlorure, tandis qu'Ordway a montré que l'on arrivait à dissoudre $18(\text{Fe}^2\text{O}^3)$ dans $1(\text{Fe}^2\text{Cl}^6)$.

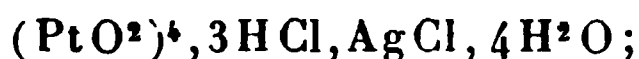
Par la dialyse, la solution platinique laisse passer du platine, la solution ferrique ne laisse point passer de fer et l'*oxyde de fer soluble de Graham* est un chlorure bien plus condensé que le métachlorhydrate de platine, car sa composition répond à la formule $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{64} 4\text{HCl}$, d'après M. Wyruboff ⁽²⁾, ou même à $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{100} 4\text{HCl}$ si la dialyse a été prolongée pendant 10 mois (M. Nicolardot) ⁽³⁾. C'est là le terme supérieur d'une série de polymères $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^m n\text{HCl}$ qui se succèdent sur le dialyseur.

⁽¹⁾ Les corps de Péan de Saint Gilles s'obtiennent en précipitant par HCl une solution d'acétate ferrique polymérisé par la chaleur (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XLVI, 1856, p. 47).

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXI, 1899, p. 136.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 310.

L'action du nitrate d'argent sur la dissolution de 5 PtO^2 dans $\text{PtCl}^6 \text{H}^2$ conduit indirectement de manière intéressante à la production des polymères du chlorhydrate de platine : la totalité du platine est précipitée sous la forme d'un composé qui a pour formule :



l'eau chaude en sépare du chlorure d'argent et dissout un composé du platine moins riche en chlore que le produit original. La dissolution est encore précipitable par le nitrate d'argent et le précipité encore décomposé par l'eau chaude, qui dissout un composé du platine moins riche en chlore que les précédents, de telle sorte que l'action successive et répétée du nitrate d'argent et de l'eau donne naissance à une série de polymères de plus en plus condensés.

Pour être exact, je dois ajouter que le chlorure d'argent séparé dans les réactions précédentes renferme toujours 1 à 2 pour 100 de platine, qu'il n'est point caillebotté, mais pulvérulent, et n'est pas réduit par la lumière.

Analyse du composé argentique. — Ce produit, essoré sur plaque poreuse, a été analysé comme le métachlorhydrate. Le platine et l'argent ont été séparés par le bisulfate de potassium.

	Calculé.	Trouvé.
4 } Pt.....	63,36	63,58
4 } O ²	10,42	10,45 (calc.)
Ag.....	8,78	9,14
4 Cl.....	11,57	11,76
4 H ² O.....	5,87	5,07 (p. diff.)
	<hr/> 100,00	

Enfin il est encore possible d'obtenir des produits polymérisés chlorés de platine par l'action de la soude sur l'acide chloroplatinique. La soude ajoutée à cet acide forme d'abord du chloroplatinate de sodium ; si, à la solution étendue de ce sel, maintenue à 100°, on verse goutte à goutte une solution de soude, on observe que la liqueur, qui devient alcaline après chaque addition d'alcali, ne

M. BLONDEL.

ne pas à donner une réaction fortement acide, en même temps qu'il y a formation de produits de plus en plus polymérisés avec élimination d'acide chlorhydrique; on lui a, par suite, ajouté environ 5^{moles} (NaOH) dans 1^{moles} H² sans que la liqueur cesse d'être acide. Soumise à dialyse, elle abandonne une grande quantité de chlorure de sodium et le produit qui reste sur le dialyseur est un composé condensé renfermant du platine, du chlore et la sonde en proportions très variables avec chaque variation.

La facile formation de composés polymérisés chlorés du platine laisserait supposer qu'on peut les obtenir directement par la dialyse de l'acide chloroplatinique; or j'ai constaté que cet acide, très stable en solution même concentrée, passe entièrement à travers le dialyseur.

CHAPITRE III.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'HYDRATE PLATINIQUE.

1. Acides platisulfuriques.

Le composé auquel Berzélius (1) a donné le nom de *sulfo-platinique* est un produit incristallisable, gommeux; il combine aux alcalis, et la baryte n'en peut précipiter directement l'acide sulfurique. D'après Prost (2) l'eau le transforme en produits de plus en plus condensés



c'est-à-dire qu'elle lui enlève progressivement de l'acide sulfurique, mais sans jamais parvenir à enlever la totalité. Les composés sulfuriques d'acide titanique présentent, comme je l'ai montré (3), des propriétés analogues; mais,

Traité de Chimie, 5^e éd. franç., t. IV, 1847, p. 334.

Bull. Soc. chim., nouv. série, t. XLVI, 1886, p. 156.

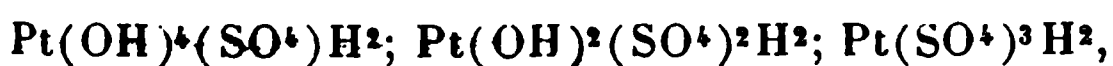
Bull. Soc. chim., 3^e série, t. XXI, 1899, p. 262.

alors que le sulfate platinique semble ne donner que des produits de composition très variable, dans ces mêmes conditions on obtient avec l'acide titanique des composés bien définis et cristallisés.

Berzélius ne dit pas à quelle température il prépare son sulfate; il lui assigne comme composition $\text{PtO}_2, 2\text{SO}_3$, tandis que celui obtenu par Davy (1) a pour formule $\text{PtO}_2, \text{SO}_3$. Ces composés étant anhydres ont dû être préparés à une température assez élevée; or, déjà vers 120° , comme je le montrerai plus loin, le sulfate platinique subit un commencement de réduction. Les sulfates de Berzélius et de Davy ne peuvent donc avoir les compositions qu'ils leur ont données.

Quant aux sulfates obtenus à une température suffisamment basse, pour qu'il n'y ait pas réduction, c'est-à-dire en dessous de 120° , j'ai observé que leurs propriétés varient avec la température à laquelle ils ont été chauffés, ainsi qu'avec la quantité plus ou moins grande d'acide qu'ils renferment. La polymérisation du sulfate préparé à la température ordinaire se fait immédiatement au contact de l'eau; elle se fait au contraire d'autant plus lentement que la chauffe a été plus forte ou plus prolongée. En outre les produits de condensation sont d'une nuance rouge d'autant plus foncée que le produit initial est plus riche en acide.

Il est fort possible que l'acide sulfurique, agissant plus ou moins profondément sur l'hydrate platinique, puisse donner lieu à plusieurs composés complexes, définis :



formant une série parallèle à celle des acides chloroplatiniques $\text{PtCl}_n(\text{OH})^{6-n}\text{H}_2$.

Ces considérations m'autorisent à donner à ces composés le nom d'*acides platisulfuriques* et à réserver le

(1) GIBLIN KRAUT, t. 171, p. 1077.

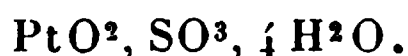
nom de *sulfate platinique* à la combinaison normale de l'hydrate platinique avec l'acide sulfurique que je vais décrire.

2. Sulfate platinique normal.

J'ai fait connaître les conditions dans lesquelles on peut obtenir une combinaison normale de l'hydrate platinique avec l'acide chlorhydrique. Dans des conditions semblables on peut préparer un sulfate platinique normal : on projette par parties l'oxyde platinique de Frémy dans de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et maintenu à 0°. La dissolution se fait lentement, la liqueur prend une couleur jaune orangé et il vient un moment où l'on voit se déposer un précipité lourd, formé d'aiguilles microscopiques.

Une addition d'acide sulfurique concentré et froid provoque alors une précipitation plus abondante. On décante la liqueur quand le précipité ne paraît plus augmenter et l'on essore celui-ci sur des plaques poreuses.

Les cristaux présentent la composition suivante :



Cette formule renfermant une seule molécule d'un acide bivalent, nous montre que l'hydrate platinique n'a que deux hydroxyles susceptibles de se combiner avec les acides pour former des sels *normaux*.

Analyse. — La matière dissoute dans une petite quantité d'HCl dilué a été réduite par le magnésium.

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
Pt.....	51,39	51,56	51,00
O ²	8,46	8,48 (calc.)	8,36 (calc.)
SO ³	21,13	20,99	21,89
4H ² O...	19,02	18,97 (p. d.)	18,75 (p. d.)
	<u>100,00</u>		

Traités par l'eau, les cristaux de sulfate platinique ne se

dissolvent pas, mais sont immédiatement décomposés en acide libre et hydrate platinique retenant toutefois une petite quantité d'acide sulfurique (2 pour 100), moins pur par conséquent que l'oxyde préparé à l'aide du chlorhydrate.

Les cristaux laissés en contact de la liqueur sulfurique dans laquelle ils se sont produits, disparaissent bientôt : la liqueur passe du jaune orangé au rouge et arrive à ne plus renfermer que de l'acide platisulfurique. Cet acide se polymérise rapidement dans la liqueur, et c'est un produit de la condensation qui souille l'oxyde séparé du sulfate platinique.

A 100°, le sulfate platinique perd 3 H²O (trouvé : 14.27, calculé : 14,95). Il se trouve en même temps profondément modifié. L'acide sulfurique se combine plus intimement à l'hydrate platinique, avec élimination d'eau. Il y a formation du composé PtO²(SO⁴)H², soluble dans l'eau et très facilement polymérisable; ce composé serait un dérivé de l'acide platimonosulfurique Pt(OH)⁴(SO⁴)H².

Le sulfate platinique normal peut être représenté par la formule de constitution : Pt(OH)⁴, SO⁴H² + H²O.

Par analogie, nous admettrons pour celle du chlorhydrate normal Pt(OH)⁴, 2HCl + Aq.

Ces formules, jointes à celle du platinate normal Pt(OH)⁴, 2(KOH), nous conduisent à représenter l'hydrate platinique par la formule de constitution Pt(OH)²(OH)² renfermant deux hydroxyles acides et deux hydroxyles basiques.

A cet égard l'hydrate platinique peut être rapproché de l'hydrate de sesquioxyde de chrome des composés *verts* dont les hydroxyles sont en partie acides et en partie basiques, de sorte que le sulfate vert normal a pour formule Cr²(OH)²(OH)⁴ 2 SO⁴H² (¹).

(¹) M. WYROUBOFF, *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, 1902, p. 666.

CHAPITRE IV.

COMBINAISONS DU SESQUIOXYDE DE PLATINE.

Acide sesquioxyplatisulfurique



Berzélius (1) avait obtenu le composé qu'il appela *sulfate platinique* $\text{PtO}^2, 2\text{SO}^2$, en chauffant fortement, avec un excès d'acide sulfurique : soit le sulfure de platine oxydé par l'acide nitrique fumant, soit l'oxyde de platine précipité. Que l'on parte du sulfure ou de l'oxyde, j'ai pu observer qu'il se formait dans la masse, après quelques jours, une petite quantité de cristaux. Je les ai séparés pour les faire recristalliser dans l'eau. J'ai constaté alors que le rendement était très faible, que la plus grande partie des cristaux restait dans l'eau mère et ne donnait rien par l'évaporation qu'une substance brune, incristallisable. La transformation est même à peu près complète si l'on opère à chaud.

Les cristaux sont donc décomposés par l'eau.

A l'analyse, j'ai trouvé qu'ils renfermaient 1^{mol} de platine et 2^{mol} d'acide sulfurique et je les aurais tenus pour sulfate platinique si je n'avais pas été averti par quelques réactions : notamment, dissous dans l'acide chlorhydrique ils colorent en rouge orangé, ils précipitent du chloroplatinate de potassium par l'addition de KCl, et la liqueur rouge de couleur rose laisse par évaporation des aiguilles fines, quadratiques, de chloroplatinite de potassium. La présence simultanée du chloroplatinate et du chloroplatine dans cette réaction me prouvait que, dans le composé primitif, tout le platine n'était pas à l'état de bioxyde ; et l'analyse faite, par le procédé que j'indiquerai plus loin, montra que les cristaux renfermaient 2Pt pour 3O.

) BERZÉLIUS, *loc cit.*

La réduction de l'oxyde platinique dans cette expérience est due en partie à l'action de la température : elle s'effectue dès que celle-ci atteint 110° . Elle est plus notable si l'on chauffe, en présence d'acide sulfurique, le sulfure de platine oxydé par l'acide nitrique fumant. Elle est en tout cas inévitable, et l'on doit admettre que le produit de Berzélius renferme toujours un composé en réduction.

Nous allons voir bientôt, en étudiant les propriétés de ce composé, que nous ne sommes pas en présence d'un simple sel de sesquioxyde de platine, mais bien d'un acide complexe, auquel je propose de donner le nom d'*acide sesquioxypbatisulfurique*.

Préparation de l'acide sesquioxypbatisulfurique. - Les conditions dans lesquelles j'ai observé la production du composé sulfurique du sesquioxyde de platine ne sont pas celles qui peuvent convenir pour le préparer régulièrement et en notable quantité : l'action de la chaleur sur le composé platinique est trop lente à 110° et donne du platine métallique à une température supérieure; celle de l'acide nitrique sur le sulfure fournit un produit difficile à purifier (*). La méthode par l'acide oxalique, laquelle je me suis arrêté, présente au contraire de grands avantages : le réducteur est pur, et il n'apporte, une fois la réaction terminée, aucune matière étrangère. Cette réaction a lieu conformément à l'équation :



On commence par préparer de l'hydrate platinique en précipitant le platinate de potassium par l'acide sulfurique étendu; on le purifie en le redissolvant dans le même acide et portant à 100° la dissolution fortement diluée. Il

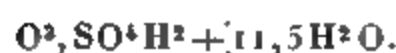
(*) Il peut se former en effet des composés nitrés du platine qu'il a beaucoup de peine à détruire.

cipite ainsi un sulfate très polymérisé qui ne renferme qu'une petite quantité d'alcali; on y dose le platine calcination. Le sulfate analysé est dissous vers 80°, au n-marie, dans un poids d'acide sulfurique tel qu'il y 3^{mol} d'acide pour 1^{mol} de platine, et l'on ajoute ensuite à goutte une solution saturée à chaud de l'acide lique nécessaire à la réduction. Pratiquement, on en environ 10 pour 100 en moins; l'action de la chaleur la seconde partie de la préparation suffit pour achever la réduction. Il faut avoir soin d'éviter la dilution de liqueur qui amènerait la formation d'une trop grande quantité de sulfate gommeux. La réaction est très vive et l'évaporation doit se faire dans une capsule recouverte d'un bonnoir, que l'on retire d'ailleurs fréquemment pour verser avec une baguette. La liqueur, rouge avant l'addition d'acide oxalique, passe peu à peu au brun et quelques cristaux d'acide sesquioxyphtalique ne tardent pas à se séparer. Mais la plus grande partie de ce composé se trouve sous forme gommeuse et il est nécessaire pour l'amener à une forme cristallisable de le maintenir à une température 140° pendant fort longtemps : 8 à 10 jours si l'on travaille sur 50^g de matière. Il convient donc de faire passer le liquide, dès que la réduction est terminée, dans un vase large et plat que l'on abandonne à l'étuve. Pendant cette longue chauffe, de l'acide sulfurique s'évapore, la nuance de la matière devient plus rouge, des cristaux se séparent à peu et parfois aussi une petite quantité de platine métallique. Quand l'évaporation a ramené la masse à un état solide au point qu'elle s'égrène sous la spatule, on laisse refroidir et on la projette lentement par fractions dans de l'eau maintenue à 0°; toute élévation de température ferait passer à l'état gommeux une proportion plus ou moins forte du composé cristallisable. La solution placée dans le vide donne l'acide sesquiphthalique cristallisé; une évaporation conduite rapide-

COMBINAISONS DU PLATINE.

érature fournit le meilleur

ide sesquioxypatisulfuriq
sulfurique cristallise avec 1
répond à la formule :



forme de prismes tricliniqu
leur du bichromate de pot
rs centimètres de longueur.
plus beaux composés du p
cristaux est cependant dél
e leurs faces.

ogrophique. — Ces cristai
ne triclinique. On obser
, $p(001)$, $t(110)$, $m(1\bar{1}0)$, f
fait g^1 .

$$\beta = 90^{\circ}29', \quad \gamma = 101^{\circ}53'.$$

$$\text{est } a:b:c = 1,6236:1:0,$$

Angles des normales.		
	Observés.	Calculés.
.....	$*32.28'$	»
.....	$*31.54$	»
.....	$*83.26$	»
.....	$*53.6$	»
.....	$*97.48$	»
.....	»	$89^{\circ}40'$

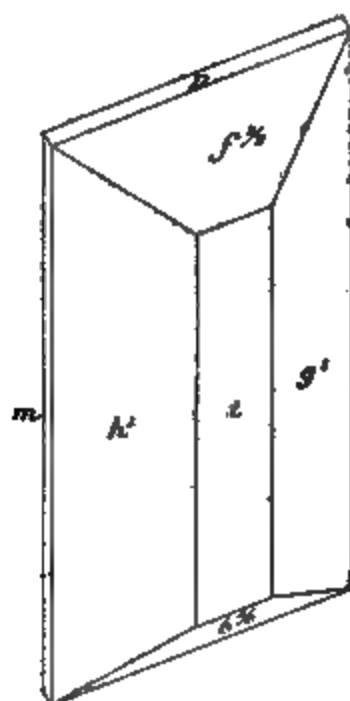
quantité pour qu'il eût été possible de les séparer à l'état de
quelques cristaux de couleur très foncée, dans lesquels une ana
je ne puis malheureusement garantir m'a montré le rapport
platine et l'acide sulfurique être 1:1, le platine et l'oxygène
rapport voisin de 3 à 4.

Ann. de Chim. et de Phys., 8^e série, t. VI. (Septembre 1905.)

M. BLONDEL.

	Angles des normales.	
	Observés.	Calculés.
$p h^1 (001) (100) \dots$	"	$78^{\circ} 8'$
$h^1 g^1 (100) (010) \dots$	90.40	91.0
$g^1 f^{\frac{1}{2}} (010) (111) \dots$	64.40	64.21
$b^{\frac{1}{2}} g^1 (11\bar{1}) (010) \dots$	62.20	61.57
$b^{\frac{1}{2}} p (\bar{1}\bar{1}1) (001) \dots$	33.20	34.2

Fig. 1.



cristaux s'effleurissent dans l'air sec en perdant très ment $3,5\text{H}^2\text{O}$. La dessiccation dans le vide sur sulfurique leur enlève encore, mais plus lente- $4\text{H}^2\text{O}$. Ils deviennent opaques et prennent une r jaune pâle. Dès lors, ils ne changent plus de même si on les chauffe à 110° ; ils renferment en- H^2O . Vers 150° , ils subissent un commencement composition, perdent de l'acide sulfurique et se ent en partie.

sel déshydraté, $\text{Pt}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3, \text{SO}^4\text{H}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$, de r jaune pâle se conserve très longtemps sans alté- Il n'en est pas de même des cristaux rouge orangé.

ux-ci, en effet, parfaitement limpides au moment où les retire de la dissolution mère, se montrent après quelques jours striés de filets bruns; toute leur masse en graduellement envahie et bientôt ils tombent en déliquescence. Cette altération est immédiate sous l'action de chaleur. En sorte que les cristaux d'acide sesquioxysulfurique se conservent bien plus facilement dans flacon ouvert que dans un flacon fermé dans lequel ils peuvent s'effleurir. Cette particularité, paradoxale au premier abord, avait déjà été observée par M. Wyrrouff⁽¹⁾ sur l'oxalate de sesquioxyde de chrome normal cristallisé.

Le changement d'aspect des cristaux à $11,5 \text{ H}_2\text{O}$ est dû à leur transformation en un produit incristallisable, gommeux, brun, qu'il ne m'a pas été possible d'isoler et sur la nature duquel l'analyse ne peut par conséquent nous renseigner. Cependant, tandis que les cristaux jaunes sont altérables, la dissolution de l'acide sesquioxysulfurique s'altère plus rapidement à froid déjà, à l'ébullition tout, que les cristaux rouges eux-mêmes; tandis que le produit de l'altération par l'eau est incristallisable, le même produit chauffé quelque temps avec l'acide sulfurique concentré entre 110° et 140° reprend la propriété de pouvoir cristalliser sous sa première forme et c'est à ce fait que nous devons d'avoir reconnu son existence. Il est donc permis d'admettre que la production de la matière gommeuse résulte de l'hydratation des cristaux.

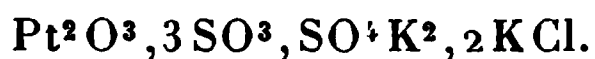
En outre, récemment faite, la dissolution des cristaux rouges est limpide et ne précipite *absolument pas les sels de baryum*. Après quelque temps de conservation, ou immédiatement si on la chauffe, la même dissolution prend une teinte brune et donne un précipité platinique de composition variable mais moins riche toujours en

¹⁾ *Bul. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXVII, p. 669.

de
nt,
bai
pro
es
u c
atio
pui

e d
atis
la
sel
l'ol
me
ollo
sé
ide
lati
'ex
l'al
pr
els
me
adis
orte
exc
iqu
nt
Par
aci
for.
alc
squ

solubles, mais un composé cristallisé en lamelles rhomboïdales un peu plus soluble que les précédents. L'instabilité de ce produit ne m'a pas permis de le préparer à un état de pureté suffisant pour que je puisse en donner la composition exacte : elle semble voisine de



Je ferai remarquer que ce composé ne se forme pas lorsque l'on mélange simplement des dissolutions d'acide sesquioxypatisulfurique et de chlorure de potassium. Il est nécessaire de combiner d'abord l'acide chlorhydrique à l'acide sesquioxypatisulfurique.

Analyse. — La recherche du degré d'oxydation du platine a été la partie la plus délicate et aussi la plus importante de l'analyse. Ce degré d'oxydation a été déterminé par une méthode qui a été préalablement contrôlée. Le choix et le contrôle de cette méthode doivent nous arrêter un moment.

J'avais d'abord pensé à l'emploi du permanganate de potassium dans une dissolution sulfurique, mais la coloration intense que le sulfate platinique communique à la liqueur empêche absolument de reconnaître la fin de l'opération.

J'ai ensuite essayé de transformer le composé sulfurique en un mélange de chlorures platineux et platinique par l'action de l'acide chlorhydrique et de doser le chlorure platineux à l'aide des liqueurs d'iode et d'hyposulfite de sodium ; la coloration communiquée par l'iodure platinique a été un nouvel obstacle.

Je me suis déterminé à employer le permanganate de potassium en liqueur chlorhydrique, après transformation du sulfate en mélange de chlorures, mais en opérant vers 50° et dans des conditions de dilution que précisent d'ailleurs les expériences de contrôle.

Une solution de permanganate de potassium a été titrée

de la manière ordinaire par l'acide oxalique en liqueur sulfurique à chaud; la même solution a été versée goutte à goutte dans une liqueur tiède contenant du chloroplatinite de potassium absolument pur en poids connu, 50^g d'eau, 2^{cm³} de HCl au $\frac{1}{10}$, 5^{cm³} à 6^{cm³} d'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$. Le permanganate en ramène peu à peu la nuance au jaune, jusqu'au moment où une seule goutte lui communique sans transition une nuance saumon très nette qui indique la fin de la réaction. Le chloroplatinite a été entièrement oxydé et transformé en chloroplatinate conformément à l'équation :



Une liqueur étendue de permanganate (1^g par litre), titrée par l'acide oxalique, était telle que 32^{cm³}, 8 correspondaient à 8^{mg} d'O.

0,2125 de chloroplatinite de K ($\frac{1}{2}$ mol. milligr.) aurait exigé, pour être converti en chloroplatinate, 32^{cm³}, 8 de la solution précédente; or, on a trouvé dans divers essais conduits avec les précautions qui viennent d'être indiquées : 32,8, 32,7, 32,9. Les résultats sont donc parfaitement concordants.

La méthode ainsi contrôlée (¹), on a pesé l'acide sesquioxypatisulfurique, purifié par deux ou trois cristallisations et effleuri à poids constant. On l'a dissous dans quelques centimètres cubes d'eau additionnée de quelques gouttes de HCl et la dissolution a été portée et maintenue un instant à l'ébullition. Elle s'est transformée ainsi très rapidement en un mélange d'acides chloroplatinique et chloroplatineux. Après refroidissement, elle a été amenée à renfermer sous le même volume la même quantité d'acides chlorhydrique et sulfurique que l'essai de chloroplatinite, puis on l'a titrée au permanganate.

1^o 0,3855 de matière a exigé 27^{cm³}, 6 de liqueur de permanga-

(¹) Elle servira très commodément à titrer les solutions de chloroplatinite fréquemment employées pour la Photographie.

nate correspondant à 6^{ms},73 d'oxygène. 0,3855 de matière a donné par calcination 0,1613 de platine qui, pour passer de Pt²O³ à 2(PtO²), aurait exigé 6^{ms},63 d'oxygène.

2° 0,355 de matière a exigé 25^{cm}³ de la même liqueur correspondant à 6^{ms},10 d'oxygène. 0,355 de matière a donné par calcination 0,146 de platine qui, pour passer de Pt²O³ à 2(PtO²), aurait exigé 6^{ms},01 d'oxygène.

Le platine est donc bien à l'état de sesquioxyde.

Il a été fait un double dosage du platine et de l'acide sulfurique :

1° Après calcination du sel avec un excès de carbonate double alcalin, on a séparé par le filtre le platine réduit et précipité l'acide sulfurique par le chlorure de baryum;

2° La dissolution du sel dans l'eau additionnée de quelques gouttes de HCl a été réduite par le magnésium; le platine a été séparé par le filtre et l'acide sulfurique précipité comme précédemment.

On a déterminé par pesée l'eau perdue, dans le vide, à 100° et par différence l'eau totale renfermée dans le composé. Les cristaux essuyés sur du papier à filtrer ont perdu :

1° Par efflorescence dans l'air ou plus rapidement sur l'acide sulfurique vers 15° : trouvé 6,43, 6,73, 6,58 pour 100; calculé pour 3,5 H²O : 6,41.

2° Par dessiccation dans le vide sec : trouvé 13,55, 13,62; calculé pour 7,5 H²O : 13,74.

Ensuite ils ne changent plus de poids même si chauffés à 110°, ils renferment encore 5 H²O.

Analyse du sel cristallisé :

	Calculé.	Trouvé.	
Pt ²	39,61	39,56	39,60
O ²	4,89	4,87	4,89
4 SO ³	32,59	32,82	32,85
5 H ² O	9,16	9,20 (p. diff.)	9,04 (p. d.)
4 H ² O	7,33	7,12	13,55
3,5 H ² O	6,41	6,33	
	100,00		13,61

Analyse d'un sel séché à 105°-110° :

		Trouvé.	
	Calculé.		
Pt ²	45,92	45,72	45,69
O ³	5,67	5,62 (calculé)	»
4 SO ³	37,79	37,94	37,53
5 H ² O	10,62	10,72 (p. diff.)	»
	<hr/> 100,00		

Sels de l'acide sesquioxypyplatissulfurique.

L'acide sesquioxypyplatissulfurique forme, avec les différents oxydes, des sels bien définis et cristallisés, répondant à la formule générale : $Pt^2O^3, 3SO^3, SO^4M^2 + Aq$. La préparation de ces sels est très simple : il suffit d'ajouter à une molécule d'acide dissous une quantité calculée de la base, à l'état d'oxyde ou de carbonate, et de le recristalliser rapidement, car le sel dissous se transforme très vite en produits bruns incristallisables.

Sesquioxypyplatissulfate de potassium.



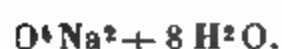
Ce sel cristallise en fines aiguilles jaune pâle. Sa solubilité est comparable à celle du chloroplatinate de potassium, ce qui rend sa préparation commode : il suffit en effet pour l'obtenir de verser un sel de potassium quelconque dans l'acide dissous. Il peut être chauffé jusqu'à 150° sans changer d'aspect et sans perdre d'eau. Il renferme donc que de l'eau de constitution.

Analyse. — Une calcination fournit le platine et du sulfate de potassium. La réduction par le magnésium d'une autre portion de matière donne le platine et l'acide sulfurique qu'on dose à l'aide de sulfate de baryum.

ANALYSES DU PLATIN

	Trouvé
43,67	43
5,34 (calculé)	
35,86	
10,61	10
4,52 (p. diff.)	

Alfate de sodium



ctement par le
l'acide et d'alcali.
es rouge orangé, t
issent pas dans l
entement de l'eau
il se convertit en

comme celui de pot

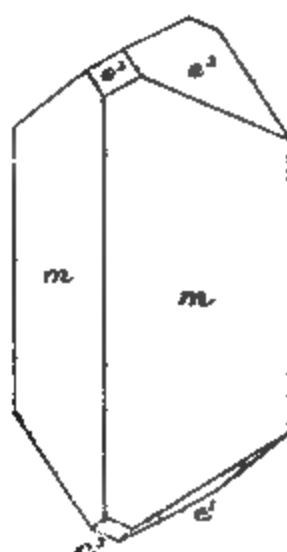
Trouvé.
39,84
4,87 (ca
33,86
6,49
14,94 (p.

t au système clino
, $e^1(011)$, $o^1(10$
 $14^{\circ}31'$.

$$d:c = 1,1127:1:$$

	Angles des normales.	
	Observés.	Calculés
$mm(110)(\bar{1}\bar{1}0)$	$95^{\circ}56'$	»
$e^1m(011)(110)$	62.20	»
$e^1m(011)(\bar{1}10)$	67.50	»
$e^1e^1(011)(0\bar{1}1)$	69.0	$69^{\circ}2'$
$e^1e^1(011)(101)$	45.11	$44^{\circ}46'$

Fig. 2.



Sesquioxysulfate de baryum.



Il se prépare comme celui de sodium et se présente sous forme de cristaux assez gros, orangés, mais qui ne prêtent pas aux déterminations cristallographiques. Il est extrêmement soluble dans l'eau. Sa cristallisation doit être conduite très rapidement et il est difficile d'éviter que les cristaux soient souillés de sulfate de baryum. Trempé sur l'acide sulfurique il perd $4\text{H}^2\text{O}$ (trouvé: 6,91; calculé 6,83).

Analyse. — Le sel est attaqué au rouge par un mélange de carbonate de potassium et de sodium. La masse traitée par l'eau donne d'une part du Pt et du carbonate de baryum qu'on sépare par HCl, d'autre part des sulfates alcalins dans lesquels on dose l'acide sulfurique.

	Calculé.	Trouvé.
Pt ²	36,90	36,57
O ³	4,55	4,51 (calculé)
4 SO ³	30,37	30,29
Ba O.....	14,51	14,53
8 H ² O.....	13,67	14,10 (p. diff.)
	<hr/> 100,00	

L'acide sesquioxypyplatissulfurique donne également, avec les oxydes de thallium, de fer, d'argent, des sels cristallisés.

Il eût été intéressant d'obtenir des combinaisons sulfuriques du sesquioxyde de platine avec les alcalis, présentant la composition et le caractère cristallographique des *aluns*. La plupart des sesquioxydes fournissent ces composés : on a même signalé récemment l'existence d'aluns de rhodium ⁽¹⁾ et d'iridium ⁽²⁾. Je n'ai pu jusqu'ici réussir à préparer ceux du sesquioxyde de platine, bien que j'aie opéré à très basse température et en employant les oxydes qui les forment le plus facilement (thallium, rubidium, cæsium).

Action d'un excès d'alcali sur l'acide sesquioxypyplatissulfurique.

Lorsque l'on traite à l'ébullition une solution d'acide sesquioxypyplatissulfurique par un léger excès de soude, on obtient un précipité gélatineux brun qui, séché dans le vide, a pour composition :



chauffé à 100°-105° il perd 1^{mol} d'eau.

Analyse. — Pour analyser ce produit, on l'a décomposé par la chaleur et mesuré le volume d'oxygène dégagé. La matière a

⁽¹⁾ PICCINI et MARINO (*Zeitsch. anorg. Chem.*, t. XXVII, 11 avril 1901, p. 62).

⁽²⁾ MARINO (*Gazz. Chim. Ital.*, t. XXXII, 1902, p. 511-513).

pesée dans une nacelle de platine, cell tube de verre de Bohême qu'on a n ; une trompe à mercure. Après avoir fi on a décomposé l'oxyde par la chal mence vers 300°; mais les dernières t ent qu'à la température du rouge na é lavé à l'eau qui lui enlève une petite ensuite pesé à nouveau.

	Calculé.	
Pt ²	82,24	1
O ³	10,14	
2 H ² O.....	7,62	
	<hr/>	
	100,00	

e produit avait été desséché à 100°-106° éché sur l'acide sulfurique, il renferm ine (calculé, 79,23 pour 100 pour 5 pour 100.

C'est un produit polymérisé qui co ite quantité d'alcali que des lav ole ne réussissent pas à lui enlev avec lenteur dans l'acide sulfuriqu sulfate incristallisable; celui-ci acide sulfurique concentré régénèr tisulfurique cristallisé. L'acide chlc tatement : la dissolution renfer tineux et chloroplatinique dans le s; il ne se sépare pas de platine iverait avec un mélange d'oxydes ue. L'oxyde platineux traité par l' ine lieu, comme on sait, à la réac



e n'ai pas réussi à obtenir le chlo idant au sesquioxyde, en opérant p la voie humide, en la présence co orures alcalins.

SUR QUELQUES COMBINAISONS DU PLATINE.

Ainsi que je l'ai déjà indiqué ⁽¹⁾ Dudley avait cru obtenir le sesquioxyde de platine $Pt^2O^3, 2H^2O$ en chauffant la mousse de platine avec du peroxyde de sodium. L. Wöbler dosait l'oxygène dans l'oxyde de Dudley et montra que la composition de cet oxyde différait à peine de celle d'un hydrate platinique. Le sesquioxyde de platine, que j'ai obtenu en combinaison, je n'estime pas l'avoir isolé; la présence d'une petite quantité d'acide dans le produit que j'ai décrit en dernier lieu me le fait considérer non comme un oxyde, mais comme une combinaison alcaline, très condensée à la vérité. C'est dans le même esprit que j'ai fait une réserve sur la nature des oxydes préparés par Döbereiner et Frémy; je ne pense pas que ces chimistes aient réellement obtenu l'oxyde platinique, qui ne me paraît jusqu'ici n'avoir été isolé que par le dédoublement du chlorhydrate.

La composition et les propriétés de l'acide sesquiplatisulfurique et de ses sels vont nous permettre de déterminer leur formule de constitution. Le sel de potassium conserve $2H^2O$ jusque vers 150° ; on doit admettre que ces 2^{mol} d'eau sont de l'eau de constitution et se retrouveront dans l'acide. Il convient donc de représenter l'acide cristallisé par la formule :



Or on sait que dans ce composé, comme dans les acides chromosulfuriques ⁽²⁾ et ferrisulfuriques ⁽³⁾ de M. Recco, la baryte ne précipite absolument pas l'acide sulfurique. Celui-ci s'est donc combiné à l'hydrate de sesquioxyde de platine $Pt^2(OH)^6$, avec élimination d'eau, pour former un véritable éther. On peut d'ailleurs se représenter l'acide

⁽¹⁾ Voir page 86.

⁽²⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. IV, 1895, p. 494.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. CXXXVII, 1903, p. 189.

de l'acide sulfurique de la façon suivante : il se fait d'abord le composé complexe $\text{Pt}^2(\text{OH})^6(\text{SO}^3)^3$ conformément à l'équation



Ce composé peut se combiner à une nouvelle molécule d'acide sulfurique avec élimination de 1^{mol} d'eau :



Il y a ainsi formation d'un acide *bibasique*, dans lequel l'acide sulfurique sera totalement dissimulé et dont la composition est celle de l'acide sesquioxypatisulfurique



On peut donc admettre pour cet acide la formule de constitution



formule qui s'appliquerait également à l'acide ferrisulfurique de M. Recoura, $\text{Fe}^2 \text{O}^3, 3 \text{SO}^3, \text{SO}^4 \text{H}^2, 2 \text{H}^2 \text{O}$, dont les propriétés sont tout à fait analogues à celles de l'acide sesquioxypatisulfurique.

Le sesquioxyde de chrome présente, parmi ses combinaisons si variées, un composé dont la constitution rappelle celle de l'acide sesquioxypatisulfurique. L'un des acides chromoxaliques, celui qui forme la série des *sels rouges* ⁽¹⁾, est en effet : $\text{Cr}^2(\text{OH})^4 (\text{C}^2 \text{O}^3)^4 (\text{OH})^2$. M. Wyrouboff ⁽²⁾ a montré que les acides chromoxaliques doivent être considérés comme des dérivés de l'oxalate de chrome incristallisable $\text{Cr}^2(\text{OH})^6 (\text{C}^2 \text{O}^3)^3$. Celui-ci renferme 6(OH) qui, remplacés par des radicaux acides,

(¹) A. WERNER, *Chem. soc.*, t, LIII, p. 404.

(²) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXVII, 1902, p. 673.

COMBINAISONS DU PLATINE.

sivement :

$\text{OH})^2$, acide des sels rouges,
 $\text{OH})^4$, (inconnu),
acide des sels bleus.

ges et bleus se forment avec la
s stables en présence de l'eau
er longtemps le sulfate de se
nce d'acide sulfurique pour
tisulfurique, et je n'ai pu ré
ec 1^{mol} ou 2^{mol} nouvelles d'
npose rapidement l'acide se
de sulfurique libre et en un
se polymérise bientôt; c'e
mule (1).

ue présentent les oxalates
minoxalates, ferrioxalates, c
tion si voisine des sulfates n
ration de combinaisons oxali
ne. Bien que ces recherche
ultat espéré, elles m'ont pe
és oxaliques, comme nous le
vant.

CHAPITRE V.

OXALIQUES DU PLATINE.

Hexoxalique et ses sels.

1^{mol} $\text{Pt}(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{Na}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$
er (1), qui l'obtint en rédu
par l'acide oxalique. Plus
ide platoxalique $\text{Pt}(\text{C}^2\text{O}^4)^2$

833, p. 180.

série, t. XLV, 1886, p. 188.

parer les platoxalates des différents métaux. Ils peuvent se présenter sous deux aspects, tantôt une, tantôt de couleur brun cuivré. Söderbaum aux sels jaunes ou cuivrés une composition chimique et considéra les uns comme les isomères de Verner (1), qui avait d'abord appuyé de contre-épreuves chimiques l'hypothèse de Söderbaum, et, par la suite, d'après laquelle la petite quantité d'un sel plus oxydé dans les sels jaunes suffirait à leur donner la couleur cuivrée. En effet, on reconnait que le changement est produit par une addition de chlore ou de

1) a nettement établi la constitution des platoxalates en préparant celui de potassium par la double décomposition entre le chloroplatinite de potassium et le chlorure de potassium. Les sels jaunes appartiennent aux sels PtX^4K^2 .

Il est intéressant de faire un peu plus de recherches sur l'acide sesquioxypatisulfurique et les oxalates de platine. Les recherches métalliques m'avaient suggéré la pensée que les platoxalates bruns pourraient être des composés de platine et d'acide sesquioxypatisulfurique. Je revins sur les expériences de Verner, je pus observer que la dissolution de l'acide platinoxalique dans l'eau laissait, après addition d'acide chlorhydrique, déposer en se refroidissant des cristaux blancs.

Il est intéressant d'étudier, en la poussant plus à fond, la constitution chimique des platoxalates. Cette étude m'amena d'abord à reconnaître qu'un acide plus oxygéné que l'acide platinoxalique $PtO(C^2O^4)^2H^2$ (ap-

g. Chem., t. III, 1893, p. 317, et t. XII, 1896, p. 50.
chim., 3^e série, t. XIX, 1898, p. 875.

SUR QUELQUES COMBINAISONS DU PLATINE.

partenant au type des platiseis PtX^6H^2), puis à une présomption hâtivement accueillie en faveur d'hypothèse de Werner. Je dirai plus loin comment de nouvelles expériences m'ont conduit à rejeter à son tour comme inutile l'hypothèse de Söderbaum et à attribuer la coloration cuivrée des platoxalates à la présence d'un sel acide dans les sels neutres dont la couleur propre est le jaune.

Je décrirai en premier lieu la préparation et les propriétés du composé résultant de l'oxydation du platine de potassium, $\text{Pt}(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

Platinoxalate de potassium,



Préparation. — On commence par préparer du platinoxalate de potassium. Ce sel s'obtient commodément aujourd'hui par la méthode due à M. Vèzes (¹), qui consiste à réduire le chloroplatinate de potassium par l'oxalate de potassium; il se forme d'abord du chlorure de platine, celui-ci est bientôt converti en platinoxalate. Le platinoxalate obtenu est cependant très inégal. D'après Klason, la présence d'une petite quantité d'iridium favorise au contraire la réaction.

On dissout le platinoxalate de potassium dans 15 parties d'eau chaude, la dissolution est maintenue au bain-marie vers 60°-70° et l'on y ajoute par portion de l'eau oxygénée pure (à 12 vol.) que l'on s'empresse de renouveler à chaque fois que la nuance jaune d'or de la liqueur commence à passer au brun. La transformation de 25^g à 30^g exige 24 à 30 heures; elle est complète lorsque la liqueur ne dépose plus de cristaux en se refroidissant.

(¹) *Bul. Soc. chim.*, 3^e série, t. XIX, 1898, p. 879.

(²) KLASON, *Deutsch. chem. Ges.*, t. XXXVII, 1904, p. 1360
Ann. de Chim. et de Phys., 8^e série, t. VI (Septembre 1905.)

aporée sans addition nouvelle d'eau oxygénée, elle conserve sa nuance jaune pur ou un peu orangé.

Cette dissolution fortement concentrée au bain-marie, transportée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, abandonne des cristaux du composé nouveau :



Je désignerai sous le nom de *platioxalate de potassium*. Toutefois, le mode de préparation que je viens de décrire consomme une grande quantité d'eau oxygénée et est sujet à accidents : trop souvent on voit la liqueur passer rapidement au brun et simultanément se former une petite quantité de matière noire pulvérulente très fine et traversant tous les filtres. Dès lors, l'eau oxygénée versée dans la liqueur y subit une décomposition brusque et n'a plus d'autre effet que d'augmenter la quantité de matière insoluble.

Pour échapper à ces risques, j'ai tenté de transformer l'acide platoxalique lui-même en acide platioxalique et ce procédé m'a paru le plus avantageux, encore que je n'aie pas pu en tirer parti pour obtenir immédiatement l'acide platioxalique cristallisé et que j'aie dû le purifier préalablement en le faisant cristalliser à l'état de sel de potassium.

On commence donc par préparer l'acide platoxalique ; pour cela on précipite le platoxalate de potassium par un léger excès de nitrate d'argent ; on lave et l'on sèche proximalement le précipité de platoxalate d'argent ; on y dose après calcination la somme $\text{Pt} + \text{Ag}$ d'où l'on déduit la quantité exacte d'acide chlorhydrique nécessaire pour le décomposer. Le sel pesé, délayé en pâte ferme avec un peu d'eau et broyé avec le volume d' HCl titré (soit au litre) qui doit le décomposer, on conserve le tout en contact, pendant 24 heures, à l'abri de la lumière, avec soin d'agiter de temps à autre. Le chlorure d'argent est

ensuite séparé sur un filtre aussi petit que possible, essoré à la trompe et lavé avec le minimum d'eau. L'acide platoxalique, dont la quantité répond au poids connu du sel d'argent, est reçu dans une burette à robinet d'où on le fait tomber goutte à goutte dans de l'eau oxygénée tiède (à 12^{vol}), contenue dans une capsule de porcelaine et que l'on agite continuellement. Le volume d'oxydant qu'il convient d'employer est de 2^{cm³}, 5 par molécule milligramme d'acide platoxalique. Chaque goutte de cet acide bleu qui tombe dans l'eau oxygénée la colore passagèrement en brun qui passe rapidement au jaune pâle. Cette nuance, qui est celle des dissolutions d'acide platioxalique, persiste quand la totalité de l'acide platoxalique a été transformée. Néanmoins quelques gouttes de liqueur alors évaporée donnent un résidu fortement coloré en bleu. On ne change rien au résultat en additionnant préalablement l'essai d'un excès d'eau oxygénée. Et lorsque l'on a voulu pousser à fond l'action de l'oxydant, on n'a abouti qu'à augmenter dans le produit final la proportion de la matière gommeuse aux dépens du rendement en cristaux. C'est pourquoi, l'acide platoxalique une fois introduit dans l'eau oxygénée, on ajoute dans la liqueur une dissolution titrée de potasse en volume calculé sur le poids Pt + Ag du sel décomposé. Puis on concentre vers 50°, au bain-marie. Pendant la concentration l'oxydation se complète. Il ne reste qu'à faire cristalliser le platioxalate dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

La cristallisation donne de grosses tables rhombiques d'un jaune ambré que l'on débarrasse par essorage sur du papier buvard de la liqueur mère incristallisable, sirupeuse, brune. Le rendement en cristaux est égal à 80-85 pour 100 du rendement théorique, aussi bien par l'oxydation directe du platoxalate de potassium que par l'oxydation de l'acide platoxalique libre : l'emploi du

premier procédé est, comme je l'ai dit, sujet à des accidents qu'on ne peut éviter.

Propriétés et analyse. — Le platinoxalate de potassium est excessivement soluble dans l'eau. Le sel sec s'altère assez vite à la lumière, il détone quand on le chauffe un peu rapidement.

Les divers auteurs qui ont étudié les composés oxaliques du platine les ont analysés de la façon suivante : on a dosé, d'une part, le platine et l'alcali, après une calcination avec de l'acide sulfurique; une autre portion du sel a été brûlée dans un tube à oxyde de cuivre, ce qui fournit CO^2 et H^2O . L'oxygène est par suite donné par différence. Le dosage direct de cet élément étant d'une importance très grande pour l'établissement de la composition du corps qui nous intéresse, j'ai été amené à chercher une méthode qui donnât l'oxygène directement et avec précision. Voici celle à laquelle je me suis arrêté :

Le sel (environ 0^g,300) est pesé dans une petite nacelle de platine que l'on glisse vers l'extrémité fermée d'un tube en verre de Bohême maintenu horizontalement. Sur l'extrémité ouverte de ce tube on mastique à la cire Golaz un tube fin de cuivre rouge qui le met en communication avec une trompe à mercure. On fait le vide dans l'appareil, puis on chauffe le sel graduellement, *très lentement*, en se réglant sur le dégagement gazeux, jusqu'à la décomposition complète, qui exige 4 à 6 heures. En opérant avec ces précautions on évite toute déflagration. Les gaz dégagés sont reçus sur le mercure, dans des éprouvettes divisées et sont mesurés avant et après qu'on les a soumis à l'action successive des dissolutions de potasse, d'acide pyrogallique, et de chlorure cuivreux. Dans le cas actuel, la totalité des gaz a été absorbée par la potasse.

On laisse rentrer doucement l'air dans l'appareil après

SUR QUELQUES COMBINAISONS DU PLATINE.

avoir écrasé et coupé le tube de cuivre, on retire la na qui contient le platine métallique et la potasse à l'éta carbonate, on fait passer son contenu dans un vas verre, dans lequel on ajoute un excès d'acide sulfur ou un volume connu d'une solution titrée d'acide oxali On sépare le platine par le filtre et l'on dose la po à l'état de sulfate ou volumétriquement.

L'analyse du platinoxalate de potassium purifié par cristallisations et séché à l'air m'a donné les résu suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Pt.....	38,85	38,5
(C ² O ⁴) ²	35,16	35,2
K ² O.....	18,79	18,8
2H ² O....	7,20	7,5 (par diff.)
	<hr/> 100,00	

Platinoxalate d'argent,



Lorsqu'on verse 1^{mol} de nitrate d'argent dans une d lution de 1^{mol} de platinoxalate de potassium, il se f un précipité de platinoxalate d'argent complètement luble. Mais une grande partie du composé platinic du sel d'argent reste dans la liqueur. Ainsi, dans ur ces expériences, il n'y eut de précipité que 459^{mg} gent à l'état de platinoxalate, tandis qu'il en resta 426 dissolution. La proportion de sel précipité paraît var avec les circonstances et, dans un essai, l'addition lable de 1^{mol} de nitrate de potassium à 1^{mol} de platiox a empêché toute précipitation par 1^{mol} de nitrate d'ar

D'autre part, la liqueur séparée du platinoxalate d'ar concentrée au bain-marie, laisse déposer dans le vic beaux cristaux jaune d'or de forme rhomboédrique

lu cube, tout à fait exempts d'acide nitrique et ren-
 nt comme base de l'oxyde d'argent et de la potasse.
 steraï sur la réserve au sujet de la composition de
 ristaux, que j'ai trouvée variable avec les circon-
 es de l'expérience et influencée notamment par l'ac-
 probablement réductrice de la chaleur pendant sa
 ntration.

analyse. — L'analyse du platinoxalate d'argent a été faite en
 ois : un premier échantillon pesé dans une nacelle de por-
 e a été décomposé par la chaleur dans le même appareil
 servi à analyser le platinoxalate de potassium. Les gaz
 es ont été recueillis. Un second échantillon a été décomposé
 lclination à l'air libre dans un creuset fermé. Le platine et
 it ont été pesés ensemble, puis séparés par la fusion avec
 sulfate de potassium; le platine non dissous a été pesé
 on de la chaleur doit être graduée avec la plus grande
 r, parce que le sel d'argent détone avec violence. Avec
 es ménagements qu'on le chauffe, on ne peut du reste éviter
 e petite partie n'en soit projetée hors de la nacelle, et c'est
 ce motif que l'on a dû consacrer deux opérations à
 se.

le-ci a été faite sur le sel desséché dans le vide. Elle
 onné :

	Calculé.	Trouvé.
Pt.....	30,46	30,7
O	2,50	2,3
(C ² O ³) ²	27,59	27,4
Ag ²	33,82	34,1
2H ² O.....	5,63	5,5 (par diff.)
	<hr/> 100,00	

Acide platinoxalique,



cide platinoxalique a été obtenu en décomposant son
 argent par l'acide chlorhydrique.

On a déterminé exactement par calcination la somme des poids de platine et d'argent contenus dans le sel. Un poids connu de ce sel a été délayé en pâte ferme avec de l'eau dans un petit mortier de verre. On a ajouté peu peu et en broyant le tout le volume de HCl titré exactement nécessaire à la décomposition et l'on a laissé l'acide en contact du sel jusqu'au lendemain en ayant soin d'agiter de temps à autre. Après séparation et essorage du chlorure d'argent, la liqueur a été placée dans le vide, à l'abri de la lumière, au-dessus d'un très large vase plat contenant de l'acide sulfurique. L'évaporation, qui doit être conduite aussi rapidement que possible, a donné des cristaux que l'on a dégagés avec beaucoup de peine du sirop brun épais interposé et que l'on a lavés et essorés à la trompe avec une très petite quantité d'eau glacée employée goutte à goutte. Ils ont été ensuite fortement exprimés et séchés sur du papier à filtrer.

Ces cristaux se présentent sous la forme de grandes tables légèrement ambrées qui, conservées dans un vase fermé, même dans l'obscurité, se réduisent rapidement et deviennent d'un gris foncé métallique. Ils sont très solubles dans l'eau.

Analyse. — L'acide platinoxalique détone avec une extrême violence quand on le chauffe; en graduant l'action de la chaleur avec des soins infinis, on peut arriver à décomposer entièrement, sans explosion ni pertes, un poids de 200^{mg} à 250^{mg}. C'est une opération que l'on a dû faire pour l'analyser, mais qu'il faut s'estimer heureux d'avoir pu mener à bonne fin.

Le produit analysé avait été cristallisé deux fois et avait été exposé à l'air sec jusqu'à poids constant. L'analyse faite dans le même appareil qui m'a servi à analyser le sel de potassium a donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.	
Pt.....	40,58	40,26	41,57
(C ² O ⁴) ²	36,82	36,17	36,56
6 H ² O.....	22,60	23,57 (p. d.)	21,87 (p. d.)
	100,00		

Les cristaux perdent 3 H²O dans le vide sec. La composition de l'acide effleuré est, par suite :



Les analyses ci-dessus ont été faites sur les produits de préparations différentes et la difficulté de nettoyer soigneusement les cristaux explique les écarts entre les résultats donnés.

2. Platoxalates jaunes et platoxalates cuivrés.

Les recherches qui m'ont conduit à reconnaître l'existence des platioxalates avaient été entreprises dans le but de contrôler cette idée émise par Werner (1) que l'aspect jaune que prennent les platoxalates jaunes est dû à l'insolubilisation dans ces sels d'une petite quantité d'un composésuroxydé.

Or, j'ai fait cristalliser du platoxalate de potassium et j'ai obtenu :

Dans l'eau pure additionnée de platioxalate, j'ai obtenu un sel jaune.

Dans l'eau acidifiée additionnée de platioxalate en quantité indéfiniment décroissante, j'ai obtenu des sels jaunes.

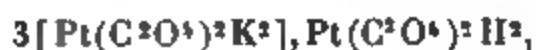
Dans l'eau acidifiée sans addition de platioxalate, j'ai obtenu des sels cuivrés.

J'ai fait cristalliser enfin une dissolution de sel cuivré

très faiblement alcalinisée et j'ai obtenu un sel jaune

L'idée émise par Werner n'est donc pas fondée : c'est l'état d'acidité ou de neutralité du milieu qui détermine la production des cristaux cuivrés ou des cristaux jaunes. J'ai ensuite recherché si la différence que présentent ces composés dans leur forme et dans leur nuance répondait à une différence de constitution moléculaire ou à une différence de composition.

J'ai ajouté à 1^{mol} d'acide platocalique en solution concentrée 0^{mol},5 de potasse; par le refroidissement, il s'est déposé des cristaux aciculaires feutrés de nuance violacée, foncée, doués d'éclat métallique, ayant la composition d'un sel acide :



dans lequel le rapport $\text{Pt} : \text{K} = 1 : 1,50$; trouvé $1 : 1,55$ $1 : 1,60$.

Les auteurs qui ont admis la presque identité de composition des platocalates jaune et cuivré n'ont évidemment pas étudié un produit préparé dans les conditions que je viens d'indiquer. Mais j'ai fait recristalliser ce produit dans l'eau pure. Le produit de la seconde cristallisation formé d'aiguilles fines feutrées de nuance cuivrée claire a donné à l'analyse le rapport $\text{Pt} : \text{K} = 1 : 1,90$. Or, dans le platocalate de potassium, le rapport $\text{Pt} : \text{K} = 1 : 2$.

Dans une seconde série d'expériences, j'ai additionné une molécule de platocalate jaune en solution chaude et concentrée $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{15}$, $\frac{1}{12}$ molécule d'acide platocalique. La cristallisation était formée d'aiguilles cuivrées mêlées dans le premier cas d'une petite quantité de cristaux jaunes; dans le second cas d'une très petite quantité de ces mêmes cristaux, absolument purs dans le troisième cas. Le sel pur obtenu dans ces conditions limites renfermait $\text{Pt} : \text{K} = 1 : 1,85$.

Söderbaum lui-même avait remarqué que les platoxales cuivrés passent au jaune quand on les fait recristalliser surtout en présence d'une petite quantité d'alcali.

Vèzes ⁽¹⁾ avait plus tard entrevu l'influence de l'acidité du milieu sur la production des composés de couleur ivrée.

Pour m'en tenir aux résultats de mes expériences personnelles :

1° Je n'ai jamais obtenu de platoxalate de potassium ivré qu'en liqueur acide et je n'ai jamais obtenu en milieu suffisamment acide que du platoxalate cuivré.

2° Tous les platoxalates cuivrés renfermaient un excès ou faible d'acide.

N'ayant pas analysé les produits préparés par Söderbaum, j'admets la presque identité de composition de ses sels cuivrés et de ses sels jaunes. On a vu en effet qu'une petite quantité d'acide platoxalique suffisait pour modifier complètement les caractères extérieurs des sels jaunes.

Sans reprendre un à un les procédés de préparation des sels cuivrés de Söderbaum, je retiens que la cristallisation avec ou sans l'addition d'une faible quantité d'alcali les transforme en sels jaunes : j'en conclus qu'ils ont cristallisé la première fois en liqueur acide.

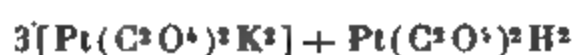
La différence de composition des cristaux jaunes et des cristaux cuivrés me donnant une explication satisfaisante de la différence de leur forme et de leur couleur, je pense que l'hypothèse de leur isomérisation doit être écartée, que les platoxalates cuivrés sont des platoxalates simples décomposables progressivement par l'eau. Leur composition répond à un équilibre moléculaire variable avec les proportions relatives de la base, de l'acide, de

¹⁾ *Bul. Soc. chim. (loc. cit.).*

SUR QUELQUES COMBINAISONS DU PLATINE.

l'eau en présence et avec la température. Le r entre le platine et la potasse paraît compris entre $\text{Pt}:(\text{K}$ et $\text{Pt}^2:(\text{KOH})^3$, du moins le degré d'acidité max semble atteint dans l'une des expériences que j'a portées plus haut.

Si l'on veut représenter le sel :



par une formule globale, il est nécessaire de double de l'acide platoxalique :



par suite l'hydrate platineux devrait avoir pour for



cette interprétation est justifiée par la propriété qu sède l'hydrate platineux de se transformer en pla en chlorure platinique, lorsqu'on le traite par l'acide hydrique. L'acide platoxalique étant $\text{Pt}^2(\text{C}^2\text{O}^3)^4$ (le sel précédemment obtenu sera $\text{Pt}^2(\text{C}^2\text{O}^3)^4(\text{OK})^3$ on est ainsi conduit à admettre que dans la moléc l'acide platoxalique il y a un hydroxyle dont la fo est différente de celle des trois autres. C'est d'aille que me semblent confirmer les essais de saturatio j'ai faits comparativement en présence de l'hélianth de la phthaléine du phénol.

On a atteint le terme de la saturation de la mc $\text{Pt}^2(\text{C}^2\text{O}^3)^4(\text{OK})^3(\text{OH})$ en présence de la phtalé employant 3,96(KOH), en présence de l'hélianthine ployant 3,18(KOH). Notre hypothèse exigerait 3(K mais il est juste de tenir compte du dédoubleme présence de l'eau, du composé $\text{Pt}^2(\text{C}^2\text{O}^3)^4(\text{OK})^3$, dédoublement qui explique la majoration du résul y a en outre quelque indécision sur le moment pré virage de l'hélianthine dans une liqueur colorée en,

ns une longue série de recherches qui, entreprises l'empire d'une idée préconçue, avaient pour objet de miner la composition de sels cuivrés obtenus en nce de l'acide platinoxalique, j'ai dû analyser d'une complète un très grand nombre de produits. Or la ode que j'ai indiquée pour l'analyse des platinoxalates pas applicable dans le cas de composés oxaliques rmant une quantité d'oxygène insuffisante pour faire r tout le carbone à l'état d'acide carbonique. J'ai été obligé d'apporter à cette méthode une modifi- que je crois utile de décrire ici, ce procédé pou- être appliqué à l'analyse complète soit des platoxa- soit des composés intermédiaires entre les platoxa- et les platinoxalates.

sel est pesé dans une nacelle de platine que l'on dans un tube épais en verre de Bohême. Ce tube rmé à un bout. Près de l'extrémité fermée, il est rbé sous un angle de 135° . La longue branche est horizontalement, après que l'on a introduit une e quantité d'acide sulfurique étendu dans la branche le. L'extrémité ouverte du tube est réunie avec une pe à mercure, par l'intermédiaire d'un tube de e de très petit diamètre, mastiqué sur le verre à la Bolaz.

fait le vide dans l'appareil, puis on ferme la trompe. chauffe très graduellement le platoxalate, non seule- jusqu'à ce que la pression ne paraisse plus aug- er dans la trompe, mais en poussant même le feu t que le verre le peut supporter. On laisse alors idir le tube et on l'incline de manière à faire tomber celle dans la petite branche. On met ensuite la trompe arche et l'on recueille les gaz. J'emploie une très forte ur pour terminer la décomposition du platoxalate, que j'ai reconnu que l'oxalate de potassium, si faci-

SUR QUELQUES COMBINAISONS DU PLATINE.

lement détruit par la calcination dans l'air, résistiquement dans le vide ou dans une atmosphère inerte.

On met en liberté, à l'aide de l'acide sulfurique carbonique restant à l'état de carbonate alcalin la destruction des platoxalates, parce que du dosage de la potasse on ne peut déduire celui de l'acide carbonique, le carbonate subissant une décomposition appréciable.

J'avais tenté, pour éviter les difficultés causées par la résistance de l'oxalate et la décomposition partielle du carbonate, de traiter le platoxalate dans le même état par l'acide sulfurique concentré. Mais en présence du platine (ou du composé platinique) l'acide sulfurique est même énergiquement réduit. J'en dirai autant de l'acide phosphorique sirupeux.

Le mélange gazeux que l'on a à analyser renferme, dans le cas général, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène. L'hydrogène est le produit de la réaction exercée par la vapeur d'eau sur l'oxyde de carbone en présence du platine. On ne le rencontre qu'en faible quantité dans les gaz analysés, on ne le rencontre qu'en faible quantité dans les gaz analysés, ayant fait fonctionner la trompe dès le début de la réaction, on a conduit celle-ci très lentement; alors la plus grande partie de la vapeur d'eau est extraite du tube avant que ne se soit dégagé de l'oxyde de carbone. Après avoir mesuré le volume total des gaz, j'ai absorbé l'acide carbonique par la potasse, fait agir le chlorure cuivreux, considéré le gaz restant comme de l'hydrogène, puis, après une longue série d'opérations de ce genre m'ayant assuré sur l'éventualité de la présence de l'azote.

Un second échantillon du platoxalate sert à la détermination du platine et de la potasse. Après la calcination, le sel, conduit très lentement dans un creuset de platine fermé, reprise par un volume connu d'une solution d'acide oxalique titrée, le platine est séparé par le filtre.

potasse dosée volumétriquement; ou bien le platoxalate est décomposé par l'acide sulfurique, le platine séparé par le filtre, la potasse dosée à l'état de sulfate. L'exactitude de cette méthode a été contrôlée en analysant du platoxalate jaune de potasse purifié par deux cristallisations. Voici les chiffres fournis par ce contrôle :

	Calculé.	Trouvé.
Pt.....	40,16	40,02
4C.....	9,89	10,04
7O.....	23,10	23,46
K ² O.....	19,43	19,21
2H ² O.....	7,42	7,27 (par diff.)
	<hr/> 100,00	

En terminant, j'insiste sur une observation déjà faite plus haut : dans l'analyse des composés oxaliques du platine, renfermant une quantité d'oxygène insuffisante pour la combustion complète du carbone, on arrive à des résultats inexacts si l'on ne tient compte de la résistance des oxalates alcalins à l'action de la chaleur seule et de la décomposition partielle du carbonate de potassium.

CONCLUSIONS.

Les résultats acquis au cours de ces recherches peuvent se résumer de la manière suivante :

1° J'ai préparé de l'hydrate platinique $\text{PtO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ pur cristallisé, en décomposant par l'eau le chlorhydrate platinique normal.

2° J'ai montré l'existence de deux séries de platinates alcalins (PtO_2), $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{PtO}_2)^5, 2\text{NaOH}, 8\text{H}_2\text{O}$, parallèles aux deux séries des orthostannates et des métastannates.

3° On ne connaissait pas de combinaisons salines de l'hydrate platinique. J'ai pu préparer des combinaisons

normales de cet hydrate avec les acides chlorhydrique et sulfurique. La composition du sulfate normal :



et celle du platinate $\text{Pt}(\text{OH})^4(\text{NaOH})^2$ m'ont amené à conclure que l'hydrate platinique possède deux hydroxyles acides et deux hydroxyles basiques.

4° La dissolution de l'hydrate platinique dans l'acide chloropl原因ique m'a fourni une série de composés condensés comparables par leurs propriétés et leurs conditions aux chlorures ferriques condensés de M. Béchamp.

5° La réduction ménagée du sulfate platinique a permis d'obtenir un composé sulfurique cristallisé, c'est-à-dire du sesquioxyde de platine : l'acide sesquioxyplatinique $\text{Pt}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^4, \text{SO}^4\text{H}^2, 2\text{H}^2\text{O}$.

Ce composé présente des propriétés qui le rapprochent des acides chromosulfuriques et ferrisulfuriques de M. Recoura. J'ai fait voir que sa constitution était analogue à celle des composés chromoxaliques.

6° L'action des alcalis sur l'acide sesquioxyplatinique en sépare un corps qui, par sa composition, se rapproche beaucoup du sesquioxyde de platine, mais qui retient une faible quantité d'alcali. Pour cette raison, j'ai été porté à le considérer comme un produit très condensé, faisant d'ailleurs la même réserve en ce qui concerne les oxydes platiniques de Doebereiner et Frémy.

7° L'oxydation du platinoxalate de potassium m'a permis d'obtenir le platinoxalate de potassium, $\text{PtO}(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}^2$, d'où j'ai retiré l'acide platinoxalique, $\text{PtO}(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{H}^2$, dérivé appartenant au type des platinsels, PtX^6H^2 .

8° J'ai montré que les platinoxalates brun cuivreux sont ni des isomères des sels jaunes, ni le produit de réduction de ceux-ci, comme on l'avait avancé jusqu'ici.

M. BLONDEL.

ivrés sont des produits renfermant un excès grand d'acide platoxalique.

il décrit une méthode qui, basée sur l'emploi de potassium, permet de déterminer le poids du platine dans un certain nombre de cas.

ERRATA.

8^e Série, tome V, mai 1905.

Lemoult :

page 23 (de calculs) :

$$102 \times 16 + \frac{55}{2} \times 13 + \dots = 1851^{\text{cal}}$$

$$+ 130 + (11 \times 53) - 2 + 31 + 50 - 12 = 1851^{\text{cal}}.$$

sur le titre, ligne 31.

amines et amides dérivés des aldéhydes cyaniques et cyanuriques,

amines et amides dérivés des aldéhydes.

page 30, et page 61, ligne 24 :

$$(c - 1) = 38^{\text{Cal}}, 5, \quad \text{lisez} \quad f(c - 1) = 36^{\text{Cal}}, 5.$$

page 26 :

$$\text{lieu de} \quad + 31^{\text{Cal}}, \quad \text{lisez} \quad - 31^{\text{Cal}}.$$

page 27 :

$$\text{lieu de} \quad - 19^{\text{Cal}}, \quad \text{lisez} \quad 22^{\text{Cal}}.$$

SUR LA PERMÉABILITÉ AUX GAZ DES SUBSTANCES VITREUSES

PAR M. BERTHELOT.

L'emploi du verre et des substances analogues comme récipients est continu en Chimie. On sait que les parois de ces récipients sont facilement traversées par la chaleur et par les radiations lumineuses : à la vérité suivant des proportions relatives, différentes suivant la nature de ces radiations et la teinte propre des parois. Mais il est généralement admis sans discussion, depuis l'époque de Lavoisier, qu'elles sont impénétrables aux gaz et matières pondérables. Les expériences faites sur l'invariabilité des poids de ces matières reposent sur ce principe, qui paraît démontré en fait par les observations courantes et continues des chimistes : déterminations de poids atomiques, réduction des oxydes et chlorures métalliques par l'hydrogène, analyses des matières organiques par combustion, etc., etc.

Il n'est pas de chimiste qui hésite dans ses essais à peser les matières, de ses opérations, après avoir porté les récipients de verre où elles sont enfermées aux plus hautes températures qu'ils puissent supporter sans entrer en fusion.

Tout au plus pourrait-on concevoir quelques doutes dans certaines études, où une paroi vitreuse, jouant le rôle de diélectrique, est susceptible de devenir le siège de phénomènes de lente électrolyse, provoqués par de très hautes tensions, de signe constant ou alternatif. Mais ces doutes n'ont guère été approfondis et ils ne sont pas réputés applicables aux expériences exécutées par simple chauffage calorifique.

Cependant mon attention a été appelée sur cette question par des essais que j'ai exécutés au moyen de tubes construits avec de la silice et du quartz fondu, tubes que l'industrie a commencé récemment à fournir aux laboratoires. Après les avoir soumis à différentes épreuves à ce point de vue, j'ai cru utile d'examiner également les tubes constitués par du verre ordinaire, ainsi que par cette autre espèce de verre, beaucoup moins fusible, qui porte le nom de *verre d'Iéna*, en raison de la localité où il est fabriqué.

Je vais décrire mes expériences, en commençant par les vases de quartz fondu, puis je traiterai le verre blanc ordinaire et le verre d'Iéna.

PREMIER MÉMOIRE.

**SUR LES VASES DE SILICE OU QUARTZ FONDU :
LEUR EMPLOI EN CHIMIE, LEUR PERMÉABILITÉ;**

PAR M. BERTHELOT.

I.

Depuis quelque temps on trouve dans le commerce des vases fabriqués avec un verre nouveau, dit *quartz fondu*, et qui se distinguent par des qualités particulières, telles que leur infusibilité jusqu'à des températures voisines de 1400°, leur résistance aux acides (1), ainsi qu'à l'action d'un refroidissement brusque, etc. J'ai entrepris d'exécuter avec cette matière des expériences analogues à celles opérées par la méthode des vases de verre scellés à

(1) On sait que les alcalis attaquent la silice en formant des silicates. Il y a lieu aussi de faire des réserves pour l'acide borique et pour l'acide phosphorique.

la lampe : méthode dont j'ai généralisé l'emploi ⁽¹⁾, jusque-là exceptionnel, et fixé la technique en Chimie organique, de 1850 à 1860, par mes recherches sur la synthèse directe des corps gras neutres et la découverte des alcools polyatomiques, sur la statique des réactions étherées et, d'une façon illimitée, par l'étude des réactions lentes, exécutées à température constante et sous des pressions susceptibles de s'élever jusque vers 200^{atm}. Mais les applications de cette méthode sont entravées par la température du ramollissement et de la fusion du verre : les termes extrêmes de température où j'ai pu opérer n'ont guère dépassé 550°.

L'emploi des vases de silice fondue permet d'atteindre beaucoup plus et jusqu'à des températures s'élevant jusqu'au voisinage de 1500°; il comporte certaines réserves et difficultés, qu'il semble utile de signaler, avant d'exposer les expériences et problèmes nouveaux que j'ai abordés dans mon laboratoire.

II. — TECHNIQUE.

(I). *Tubes.*

Les tubes de silice fondue, de petite dimension, peuvent être travaillés à la rigueur avec le chalumeau oxyhydrique et, plus aisément, avec le chalumeau oxygène-acétylène, qui donne des températures beaucoup plus hautes.

On les étire, on les soude à la façon du verre, sauf à se tenir en garde contre la promptitude du refroidissement.

La température développée dans ces conditions est assez haute pour volatiliser la silice.

⁽¹⁾ *Journal de Pharmacie*, 3^e série, t. XXIII, 1853, p. 351. — La figure des appareils se trouve dans les différentes éditions de mon *Traité élémentaire de Chimie organique*, notamment dans la 4^e édition (en commun avec M. Jungfleisch), t. I, p. 66-67. — Voir aussi *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*, 1864, p. 107. — *Méthode universelle de réduction par l'acide iodhydrique* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. XX, 1870, p. 405 et suiv.) et *Les carbures d'hydrogène*, t. II, 1901, p. 47 et suiv.

Les tubes que j'ai surtout mis en œuvre sont ceux de 1^{mm} de diamètre, sur 100^{mm} de longueur. Leur capacité, après clôture, est comprise entre 4^{cm³} et 5^{cm³}. On la mesure, après le volume de l'air que l'on en retire, au moyen de la pompe à mercure. L'épaisseur de ces tubes, assez régulière, est voisine de 0^{mm},7. Leur résistance aux pressions intérieures est supérieure à 3^{atm}, jusqu'au moment où ils commencent à se ramollir : ce qui arrive entre 1300° et 1400°. On y introduit à froid, s'il y a lieu, les corps solides, simples ou composés, sous un poids défini, avant l'étirage du col du vase ; puis on étire celui-ci ; au besoin, en le soutenant avec un tube capillaire plus épais et plus commode à joindre avec une trompe à mercure. On ne laisse jamais pénétrer de mercure dans les tubes de silice, au cours de ses premières manipulations.

Ces opérations s'exécutent comme avec les tubes de verre chauffés à la lampe d'émailleur. Mais il faut protéger ses yeux à l'aide de lunettes à verre noirci, si l'on veut prévenir la fatigue de la vue et l'éblouissement. La trompe à mercure sert à faire le vide dans les tubes, puis à y introduire, par un mécanisme connu, des gaz purs : soit à la pression et à la température ordinaire, soit sous une température différente et à une pression réduite à un degré voulu.

On scelle ensuite la partie capillaire au chalumeau, dans la région qui fait partie du cylindre principal, en évitant avec soin de chauffer les portions non rétrécies et les gaz substances qu'elles renferment.

Les quantités de matière sur lesquelles on opère, dans les conditions précédentes, étant très restreintes, j'ai fait fabriquer, sur modèle, des tubes de 20^{mm} à 25^{mm} de diamètre, et de 30^{cm} environ de capacité : tubes terminés d'un bout et d'autre par des parties capillaires, susceptibles d'être soudées et scellées. Je dois dire que je n'ai guère éprouvé de satisfaction de leur emploi ; le travail en fabrique

de ces tubes étant peu régulier et leur épaisseur non uniforme. Ainsi, d'après des mesures faites au palmer, j'ai trouvé cette épaisseur comprise entre $1^{\text{mm}},2$ et $0^{\text{mm}},25$ pour un même tube, suivant le point examiné. Cette circonstance oblige à réduire la pression des gaz introduits à la température ordinaire, au tiers et même au cinquième de la pression mise en œuvre pour les tubes plus réguliers, de diamètre voisin de 10^{mm} ; si l'on veut éviter les explosions produites par l'accroissement de pression à la température rouge. Étant données ces conditions, on ne gagne guère en définitive sur les poids de substance mis en expérience; tandis que les frais de fabrication du tube deviennent 5 ou 6 fois aussi élevés.

Dans tous les cas, il convient de se mettre en garde contre l'impureté de la silice employée, laquelle renferme souvent des proportions sensibles d'alcalis, qui en augmentent la fusibilité et l'altérabilité; tout en diminuant, ce semble, la perméabilité.

(II). *Matières introduites.*

Les quantités de matières solides (ou liquides) et de gaz doivent être réglées avec soin, d'après les limites de résistance signalées plus haut.

S'il s'agit de gaz isolés, ou mis en présence de matières absolument fixes à 1400° , on remplit le tube à froid avec ces gaz, sous une pression de 36^{cm} à 38^{cm} de mercure au plus, et parfois réduite à 15^{cm} , si quelque décomposition doit accroître le volume des gaz. On mesure exactement cette pression, en même temps que celle du baromètre au moment et au lieu de l'expérience.

Quant aux matières solides (ou liquides), susceptibles d'acquérir l'état gazeux à 1400° , leurs poids doivent être établis, d'après le calcul, de telle façon que les pressions réunies des produits gazeux qui en dérivent, jointes à celle des gaz introduits à froid, ne surpassent pas $2^{\text{atm}},5$ à 3^{atm} vers 1400° .

uffage.

le silice fondue sont échauffés par le cou-
e, suivant les procédés connus, en les pla-
gros tubes de terre *non vernis*, entourés
bande de platine (épaisseur $\frac{1}{75}$ de millimètre),
i forme d'hélice autour du tube de terre.

ieur pénètre dans l'intérieur du tube de terre
interstices d'un rouleau de fils d'amiante,
dir à peu près librement l'équilibre de la pres-
lu tube de verre avec celle de l'atmosphère.
e courant au moyen de résistances conve-
on fait varier jusqu'au degré voulu. On opère
25 ampères, en général, à une température
l'aide d'un pyromètre fondé sur le principe
être portatif d'Arsonval. Cet instrument,
MM. Chauvin et Arnoux, porte une gradua-
e, déterminée par la mesure des quatre
ue voici, la pince froide étant à 15° :

bullition).....	100 ⁰	centigrades
e (ébullition).....	184,2	»
phénone (ébullition).	306	»
t (fusion).....	962	»
sion).....	1064	»

ces points on trace sur du papier quadrillé
températures, prolongée jusque vers 1500°.
00° et au delà, elle répond à une ligne sensi-
ite. J'ai également employé le pyromètre

iture doit pouvoir être maintenue constante
ou plusieurs heures. Il n'y a pas, en général,
volonger plus longtemps le chauffage, pour
és de la perméabilité de la silice, qui seront
lus loin.

que l'appareil de chauffage ici décrit n'exige
ntion d'un fabricant spécial. Chacun peut

VASES DE QUARTZ FONDU.

construire soi-même sans difficulté. On a soin d'envelopper le tube de terre avec de la toile d'araignée ; parfois même on emploie deux systèmes concentriques de toile, dans cet ordre, pour mieux préserver le tube central du refroidissement.

Dans ce cas, le tout doit être renfermé dans une boîte de tôle, de 12 à 15 centimètres de diamètre. On pose tout simplement le système sur des briques, ce qui constitue un ensemble dont la masse est assez grande pour que la constance de température de la chambre soit facile à maintenir.

Le tube de silice fondue, avant d'être introduit dans le tube de terre, est entouré par une mince feuille d'aluminium (1), de façon à éviter son adhérence avec la terre. Malgré tout, si l'on dépasse 1400°, pendant exposé à une semblable adhérence en plaques de platine et ce tube de terre.

Le tube de silice fondue commence d'ailleurs à se déformer, sous la pression des gaz, vers cette température. Quand la pression devient trop forte, ce petit tube fait sauter le gros : ce qui rompt en même temps le gros tube de terre et fausse l'appareil. Mais il est facile de le reconstruire.

IV). *Refroidissement et extraction des matières.* Quand l'expérience est terminée, on peut laisser refroidir lentement tout l'appareil. Mais il est souvent utile de retirer aussitôt le tube de silice fondue de la feuille de platine qui l'entoure, au moyen d'un gros tube de platine fixé autour d'avance.

On se présente une circonstance capitale. Le refroidissement peut être rendu à peu près instantané, en retirant à l'instant même le tube de silice tout entouré de platine, conservant le maximum

(1) Ne communiquant pas avec le courant électrique.

rature, dans une cuve remplie d'eau distillée. Ce résiste bien dans ces conditions : ce qui permet de résoudre certains problèmes importants de Mécanique que.

. Récolte des gaz et autres produits.

examine d'abord avec soin le tube de silice fondue contenu, sans l'ouvrir; au besoin, avec le concours d'une loupe ou du microscope, afin de vérifier s'il ne s'est formé ni trou ni fissure.

1.

Les gaz doivent être recueillis sur le mercure, puis mesurés et analysés. A cette fin, on prend à la main le tube de silice refroidi, on le tient immergé dans une grande cuve remplie de mercure, la pointe en bas, et l'on casse cette pointe dans une eau effilée, avec précaution, à l'aide d'une pince à bec tranchants. Le mercure s'élève peu à peu dans le tube jusqu'à une certaine hauteur, qui dépend de la pression originelle et du volume des gaz de nouvelle formation. On retourne alors le tube avec précaution, sur la même eau, la pointe étant aussitôt engagée dans l'orifice d'une large éprouvette pleine de mercure. Cette opération doit être exécutée sans que la pointe soit extraite à aucun moment de la profondeur de la cuve, et mise en contact avec l'air, et en évitant, avec le plus grand soin, de perdre une bulle gazeuse. Cela fait, à l'aide de secousses rapides et prolongées, on fait passer peu à peu la totalité des gaz inclus dans le tube jusque dans l'éprouvette supérieure : ce qui exige un peu de patience.

On reprend le tube qui vient ainsi d'être rempli de mercure et l'on mesure ce dernier soit en poids, soit en volume : de façon à déterminer la capacité exacte du tube (bien entendu, celle de la très petite pointe cassée, on néglige).

Autre part, on mesure le gaz extrait : ce qui s'exécute avec l'aide de petits tubes gradués, de 5^{cm} ou de 2^{cm}, divisés

très exactement en centièmes de centimètre cube, et permettant d'apprécier les millièmes. J'ai décrit ailleurs le mode de construction et de graduation rigoureux de ces tubes ⁽¹⁾.

On procède enfin à l'analyse exacte des gaz :

Détermination d'acide carbonique CO^2 ; d'oxygène O; d'oxyde de carbone CO; de gaz combustibles (hydrogène H, formène CH^4 , oxyde de carbone CO) et d'azote Az, etc., le tout par les procédés connus.

Corps solides.

Quant aux matières préexistantes, telles que le diamant, ou formées pendant l'expérience, telles que le carbone séparé des carbures d'hydrogène, etc., elles sont extraites du tube, soit au moment du jaugeage au mercure, soit après, et étudiées.

Dans certains cas, on a exécuté une expérience de chauffage simultanée sur deux tubes de silice fondue, placés dans un même gros tube de terre : l'un est destiné à l'étude des gaz, l'autre à celle des solides, sans aucun contact du mercure.

III. — PERMÉABILITÉ DES VASES DE SILICE FONDUE.

L'emploi des vases de silice fondue révèle un phénomène qui en complique singulièrement les applications, à savoir leur perméabilité. En effet, ces vases ne sont pas impénétrables aux gaz et vapeurs; contrairement aux vases de verre, lesquels ne sont pas traversés par la matière pondérable dans les conditions ordinaires ⁽²⁾.

L'observation de ce phénomène a déjà été faite pour l'hydrogène, par M. Villard (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 1033) et par MM. Jacqueroed et Perrot pour l'hélium

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XIV, 1888, p. 279.

⁽²⁾ Sauf les cas, non encore bien éclaircis, des rayons cathodiques, et de l'électrolyse des diélectriques, et sauf les réserves résultant des expériences consignées ici p. 164 et suivantes

(*Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 789); cela même au-dessous du rouge.

J'ai reconnu qu'il en est de même, quoique à un moindre degré; pour l'azote et l'oxygène, et j'ai observé la marche des échanges entre les gaz engendrés à l'intérieur de tubes de silice fondue et les gaz atmosphériques, dans certaines conditions dignes d'intérêt. Je vais donner le détail de quelques-unes de mes observations.

Tous les tubes dont il va être question ont été chauffés dans une atmosphère d'air atmosphérique, sous la pression normale. Ils avaient été soumis à l'action de la trompe à mercure, de façon à y faire pénétrer les gaz mis en expérience sous une pression exactement connue, mais sans y introduire la moindre trace de ce métal sous forme liquide.

(I) *Hydrogène*. — Débutons par une expérience prolongée, exécutée à la température ordinaire, dans le vide barométrique.

Une ampoule renfermant quelques centimètres cubes d'hydrogène pur, scellée sous la pression ordinaire, a été introduite dans le vide d'un baromètre.

Un baromètre conjugué, sans ampoule, était juxtaposé sur la même cuve à mercure, dans l'atmosphère du laboratoire. Pendant 18 jours, on n'a pu constater aucune différence de hauteur du mercure, comparée entre les deux instruments.

On a enfoncé ensuite verticalement, dans une cuvette profonde de 1^m et remplie de mercure, le baromètre qui contenait l'ampoule, sans la briser; puis on a ouvert, sous le mercure, un petit robinet de verre soudé, qui le terminait. Or on n'a pas recueilli ni aperçu la moindre trace de gaz.

Il résulte de ces observations que l'hydrogène ne transpire donc pas, d'une façon appréciable, dans ces conditions de durée, de température et d'épaisseur de la paroi de silice. On donne plus loin des expériences faites à 1300°, .

où la transpiration de ce gaz est au contraire considérable.

D'après les expériences sur la décomposition de l'ammoniaque, citées plus loin dans un autre Mémoire, cette transpiration de l'hydrogène ne paraît pas encore appréciable, au bout d'une heure, aux températures de 600° et 800°; du moins avec les épaisseurs (0^{mm},7 environ), et les constitutions physique et chimique des tubes de silice que j'ai employés.

Au contraire, à 1300°, la transpiration de l'hydrogène est très manifeste, durant la décomposition du gaz ammoniac et durant celle des carbures d'hydrogène.

(II) *Azote et oxygène.* — La transpiration de l'azote n'est pas non plus sensible à 800°. Elle doit être faible ou nulle à 1000°, d'après les observations thermométriques de MM. Jacquerot et Perrot (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 1032).

Il m'a semblé opportun d'exécuter des expériences spéciales à des températures plus hautes, sur cette question, ainsi que sur les changements de volume intérieur des tubes de silice, résultant de leur ramollissement calorifique. Voici mes observations :

Un tube a été étiré en pointe fine, et le volume de l'air qu'il contenait à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique actuelle, a été mesuré exactement au moyen de la trompe à mercure : ce qui a fourni 5^{cm}³,45. Ce volume doit être réduit à 5^{cm}³,35, en retranchant celui de la partie capillaire, enlevée au chalumeau au moment du scellement : telle est la capacité initiale.

Le tube ainsi jaugé, sans y introduire de mercure liquide, a été rempli d'air, sous la pression de 0^m,2815; puis scellé. Le volume de l'air qu'il contenait alors, réduit à 15° et 0^m,76, était 1^{cm}³,97.

On a porté le tube à 1400°, et on l'a maintenu à cette température pendant 1 heure; on l'a laissé refroidir lente-

; puis on l'a relié avec la trompe à mercure. On en a fermé la pointe fine, et l'on a évacué et recueilli le gaz restant. Le volume obtenu a été estimé à un état réduit à 0°, soit : 1^{cm³},58.

D'autre part, on a laissé ensuite rentrer l'air sous la pression atmosphérique actuelle (1) dans l'ampoule, et on a évacué et recueilli cet air comme plus haut; ce qui donne la capacité finale : 6^{cm³},50.

La capacité s'était donc accrue de 1^{cm³},15; soit d'un dixième environ, par l'effet du gonflement de la silice gelée, soumise vers 1400° à une pression intérieure qui a doublé de celle de l'atmosphère ambiante.

Pendant le volume réduit des gaz inclus avait diminué de 0^{cm³},39, c'est-à-dire de 20 centièmes environ :

par suite de la transpiration provoquée par cet excès de pression, joint avec les actions osmotiques propres de la silice sur l'azote et l'oxygène intérieurs.

Les gaz recueillis ont été analysés. Ils renfermaient à peu près la même :

Azote.....	1,56
Oxygène.....	0,41
	<hr/>
	1,97

À la fin de l'expérience, la proportion centésimale de l'oxygène dans le mélange n'était plus que de 17,7 p. 100, au lieu de 20,8; dose normale dans l'air atmosphérique. On en conclut pour l'état final :

Azote.....	1,30
Oxygène.....	0,28
	<hr/>
	1,58

En résumé, supposons le tube porté de 0° à 1400°. En supposant que sa capacité intérieure fût demeurée la même qu'à la température ordinaire, et qu'aucun gaz ne

mesurée et sensiblement la même qu'au début.

LE QUARTZ FONDU.

pression intérieure se sera
une valeur presque double
exercée sur ses parois. M

et avec la capacité acquise
après refroidissement,
sine de 1^{atm}, 2.

et durant l'espace d'une
de l'azote s'est élevée à
volume initial, et la trans
oit le tiers environ de son
uer que ces effets sont ai
ve à ceux qu'exercerait
l'air atmosphérique. Sans
est permis d'admettre qu
gène traverse la paroi de
plus forte que l'azote ;
pour l'hydrogène étant d
ible.

trique gazeux. — Press

, entouré d'une feuille de
ibe de porcelaine vernie.
ence, on fait circuler dans
lent d'air, que l'on dirige
pient contenant quelque
l'argent étendu, afin de c
adres traces de gaz chloré

, 1 heure; 1300°, 50 minut

state pas de transpiration
que.

e de silice sur le mercure
ttes d'eau, qui dissolvent
ce qui montre qu'il n'e
il n'avait pas perdu au

: l'un de ses composants en proportion supérieure.

périence, à une température plus haute. Pression $0^m,381$. On met 1 heure 30 minutes pour atteindre la température jusqu'à 1400° . Le gaz ne transpire

passage de 1400° à 1500° en 20 minutes. On commence à voir un louche dans l'azotate d'argent.

6 minutes. Le louche s'accuse de plus en plus. Au moment le tube ramolli se gonfle et fait explo-

perméabilité pour le gaz chlorhydrique n'a pas été sensible, pour une durée de quelques heures entre 1400° - 1500° .

acide carbonique n'a pas manifesté de transpiration sensible à 1300° .

azote ammoniac. — Pression initiale $0^m,665$, pression finale $0^m,665$.

1 commencement de décomposition. Mais le volume entre l'azote et d'hydrogène mis en jeu est de 1 : 3; ce qui montre qu'il n'y a pas eu de transpiration soit du gaz ammoniac, soit de ses composants dans ces conditions et sous une épaisseur de $0^m,7$. On reviendra plus loin sur l'action du gaz ammoniac à des températures plus élevées. Ces faits d'un autre ordre, relatifs à la pénétration de l'air.

matière amorphe (charbon de fusain purifié par le chlore au rouge, etc.).

milligrammes ont été déposés dans un tube d'acier de diamètre égal à $5^m,5$. On a fait le vide à la trompe avec la précaution de chauffer le tube sur une plaque de le sceller, afin d'éliminer les gaz occlus. Le résultat est aussi parfait que possible. On a scellé le tube. On a tenu ce tube entre 1300° et 1325° , pendant

une demi-heure. Au bout de ce temps, il a été ramené lentement à la température ordinaire, puis ouvert sur le mercure. Il n'était plus vide, mais renfermait des gaz, exerçant une pression sensible, quoique fort inférieure à la pression atmosphérique; ce qui exclut l'existence d'une communication directe. En fait, le volume de ces gaz, réduit à la pression atmosphérique, représentait seulement 1,5 centième de la capacité intérieure du tube. Ce gaz était formé par :

Az.....	0,9
CO	0,6
	<hr/>
	1,5

L'azote vient de l'air, dont l'oxygène a concouru à former l'oxyde de carbone. Les éléments de l'air avaient donc pénétré par endosmose, au cours de l'expérience.

2. *Carbone amorphe* (charbon de fusain purifié par le chlore) : 9 milligrammes. Capacité du tube : 29^{cm³}.

On a rempli ce tube d'azote pur et on l'a chauffé pendant quelques instants sur une flamme; puis on a raréfié le gaz, de façon à le réduire à une pression de 0^m,16, c'est-à-dire au cinquième environ de la pression atmosphérique; on opérait avec la trompe à mercure.

On a scellé, puis chauffé à 1300° pendant 1 heure. La pression intérieure aurait dû s'élever dans ces conditions à 1^{atm},3 environ. Elle avait gonflé le tube ramolli.

Après refroidissement, on l'a ouvert sur le mercure. Le volume du gaz extrait, réduit à la pression atmosphérique, était 7^{cm³},3, c'est-à-dire notablement supérieur au cinquième du volume initial (6^{cm³},0). Ce gaz était formé d'azote (82 centièmes) et d'oxyde de carbone (18 centièmes). Comme contrôle, on avait pris soin, lors de la raréfaction initiale, de recueillir une prise de l'azote mis en expérience sur le trajet de la pompe : d'après analyse ultérieure, ce gaz ne contenait pas trace d'oxygène.

La naphthaline a été choisie, à cause de sa grande stabilité, et le formène, à cause de la simplicité de sa composition.

7. *Naphtaline*, 0^g,051, placée dans un tube vide d'air.

Capacité du tube 5^{cm³} environ. On l'a chauffé à 1300°.

Le tube a fait explosion : ce qui s'explique en raison du volume considérable, occupé tant par la vapeur de naphthaline que par l'hydrogène résultant de sa décomposition.

8. *Naphtaline*, 0^g,021. Tube vide d'air.

Capacité : 4^{cm³} environ.

1300°. 1 heure.

Le tube a résisté. Il s'est trouvé rempli de carbone, en partie brillant, en partie pulvérulent. Ce carbone ne contenait plus de naphthaline. Si tout l'hydrogène avait été mis en liberté (0^g,0013 équivalent à 14^{cm³} environ à froid), la pression à 1300° aurait dû s'élever à près de 17 atmosphères et le tube faire explosion. Loin de là : au moment où il a été ouvert sur le mercure, sous l'influence de l'ébranlement produit par le broiement de la pointe et la variation brusque de pression, provenant du grand excès de la pression atmosphérique sur la pression intérieure des gaz, le tube s'est écrasé, ou plutôt divisé en longs fragments ; de dimension et de forme d'ailleurs bien différentes de ceux qu'aurait produits une explosion.

Le gaz extrait dans ces conditions, réduit à la pression atmosphérique, s'élevait seulement à 0^{cm³},18 (au lieu de 14^{cm³} fournis par le carbure), dans une capacité de 4^{cm³} et il renfermait :

Azote	0,15
Hydrogène.....	0,03
	<hr/>
	0,18

Ces faits montrent que la décomposition de la naphthaline en éléments, depuis la température ordinaire jusqu'à 1300° et pendant le maintien à 1300°, n'a pas eu lieu rapidement,

J'avais pensé d'abord que le tube perforé avait laissé pénétrer, par quelque fêlure, l'air directement, lequel avait brûlé le carbone. Mais l'examen approfondi du tube a fait tomber cette hypothèse. En effet, en l'ouvrant sur le mercure 2 heures après, on a trouvé que la pression y était à peu près la moitié de la pression atmosphérique (c'est-à-dire voisine de celle du début); ce qui exclut la possibilité d'une perforation, qui aurait dû rétablir l'équilibre de pression avec le dehors pendant la longue durée du refroidissement et de la conservation consécutive, qui a précédé l'analyse.

Il contenait alors 2^{cm}³, 12, formés principalement d'azote, avec un peu d'oxygène et d'acide carbonique.

Il résulte des faits exposés que les gaz de l'air avaient pénétré peu à peu par endosmose, pendant la seconde période de l'expérience.

2 volumes de formène, ou plutôt le carbone et l'hydrogène correspondants, ont ainsi été brûlés peu à peu, tant au dehors du tube que dans son intérieur, aux dépens de l'oxygène de l'air. On voit par là qu'il ne convient pas de prolonger indéfiniment le chauffage des vases de silice fondue.

Ces faits montrent que la silice fondue (puis solidifiée) se comporte, jusqu'à un certain point, vis-à-vis des gaz, à la façon d'une membrane animale, susceptible d'endosmose et d'exosmose. La marche de ces phénomènes dépend de l'épaisseur de la paroi;

de son ramollissement;

de l'adhérence à cette paroi du carbone, ou des autres produits solides de la réaction;

de la dose d'alcali uni à la silice;

des températures successives traversées;

et de la durée de chacune d'elles;

enfin de l'opposition qui existe entre la composition constante de l'air extérieur et les variations de la compo-

DE

, résultant des
s combustibles
composition

~~~~~

DEUXIÈ

PERMÉABILITÉ D

PAR M.

—

rvations que  
quartz (publiée  
du 27 mars,  
écédent) m'ont  
re, silicate am  
quartz sous l'infl  
ant de fondre,  
eux du caoutch  
'ailleurs que l'e  
olloïdes, aussi  
angeant peu à  
maintenu pen  
inférieure à ce  
de Réaumur) e  
fondue se mod  
et elle se dév  
u'on la chauffe  
pérature est as  
it M. Lacroix.  
t'il a bien vou  
u, a reconnu  
on, après avoir

heures. Celle-ci ne s'y développait (tridymite?) qu'au bout d'un temps beaucoup plus considérable.

Quoi qu'il en soit, ces changements du quartz et du verre sont encore peu sensibles pendant la durée limitée du temps suffisant pour manifester la perméabilité des tubes de silice et des tubes de verre.

La perméabilité du verre, aussi bien que celle de la silice ramollie, est de l'ordre de celle des parois qui manifestent des propriétés osmotiques. Elle se manifeste nettement pendant une période, au cours de laquelle elle ne résulte pas de l'existence de trous ou de fissures visibles, ou de cristallisation ou structure interstitielle spéciale, perceptible au microscope; quoique cette cristallisation puisse se produire plus tard si l'échauffement est très prolongé. Ce qui prouve d'ailleurs d'une façon catégorique le caractère osmotique du phénomène, c'est qu'après le refroidissement lent de mes tubes la pression des gaz intérieurs a été souvent trouvée réduite à moitié, souvent au tiers et même au quart de la pression atmosphérique extérieure, lorsque j'en ai cassé la pointe sous le mercure. Cette constatation a été faite notamment sur des tubes conservés après chauffage et maintenus à la température ordinaire pendant plusieurs jours. Elle a été contrôlée par quelques essais, avec des tubes pourvus au contraire d'une fissure visible, même presque imperceptible (p. 171). Au moment de leur ouverture, après refroidissement, on a pu constater que la pénétration progressive de l'air extérieur avait rétabli dans de pareils tubes la pression atmosphérique.

Il s'agit donc bien d'une perméabilité osmotique, comparable à celle qui a lieu à travers la paroi du caoutchouc, ou des membranes animales. Cette pénétration s'exerce surtout lorsque la silice fondue, ou le verre, est ramolli par la chaleur et aminci, par l'effet d'une pression des gaz intérieurs supérieure à la pression atmosphérique. L'état de mollesse de la matière était tel, dans mes essais,



le réseau entrecroisé des fils d'une toile d'amiante, durant le tube de verre, s'y imprimait fortement. C'est ce que montrent plusieurs de ces tubes, que j'ai conservés ; quels cependant n'ont été nullement perforés et dont la paroi, examinée au microscope, est demeurée absolument continue.

Un tube de quartz ou de verre, ainsi chauffé jusqu'à ramollissement, avec développement d'une pression intérieure supérieure à la pression atmosphérique, tend à se flatter sous l'effort de cette pression intérieure, jusqu'à qu'il prenne une capacité telle que cette pression tende à équilibrer la pression atmosphérique extérieure. Toutefois, la température n'étant pas uniforme dans le procédé de chauffage, l'épaisseur de la paroi intérieure peut varier entre des limites fort étendues, telles : 0<sup>mm</sup>,15 à 0<sup>mm</sup>,22 sur un point et 0<sup>mm</sup>,72 à 0<sup>mm</sup>,74 sur un autre, pour un même tube.

Dans les cas où la pression intérieure des gaz, à la température du ramollissement, demeure inférieure à la pression atmosphérique ambiante, le tube, au contraire, tend à s'aplatir, en diminuant de capacité, jusqu'à équilibre entre la pression intérieure et la pression extérieure.

Si l'on a fait le vide dans le tube avant de le chauffer, on observe qu'il s'aplatit complètement, au moment du ramollissement, et il peut même se produire une adhérence entre les parois intérieures.

Disons encore qu'au bout de 2 heures de chauffe, vers 600° à 650°, le verre blanc des tubes fermés par un bout n'est pas encore devenu laiteux et dévitrifié ; tandis que le verre ordinaire, quoique moins fusible et plus épais, se modifie beaucoup plus rapidement, lorsqu'il est maintenu vers 800°.

On sait que le mot *verre* désigne un grand nombre de variétés différentes. Je me suis borné à en examiner deux spécialités usitées dans les laboratoires, savoir :

1° Le verre blanc des tubes à essais ordinaires fermés par un bout. Ce verre commence à se ramollir vers 550°

et il devient très plastique vers  $650^{\circ}$ , tout en résistant encore à des pressions intérieures surpassant de près d'une demi-atmosphère celle du milieu ambiant. J'ai signalé tout à l'heure les variations de son épaisseur, sans rupture. Les tubes que j'ai mis en œuvre ont présenté avant chauffage une épaisseur comprise entre  $0^{\text{mm}},5$  et  $1^{\text{mm}}$ .

Ce verre blanc donne lieu dès  $550^{\circ}$  à une certaine déperdition d'hydrogène, comme il va être dit.

Je rappellerai au contraire que les variétés dites de *verre dur* ne se déforment nullement à  $550^{\circ}$  et ne laissent pas transpirer les gaz à cette température, ainsi qu'il résulte des mesures prises avec mon petit thermomètre à gaz (*Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 300). En effet le point zéro de cet instrument se retrouve constant après un échauffement de ce genre.

2° Le verre spécial, moins fusible, désigné sous le nom de *verre d'Iéna*. Le ramollissement de ce verre devient bien sensible entre  $700^{\circ}$  et  $750^{\circ}$ , et il peut être maintenu pendant plus d'une heure entre  $800^{\circ}$  et  $810^{\circ}$  sans rupture. Les tubes fournis par le commerce étaient plus épais que les tubes de verre blanc précédents : soit  $2^{\text{mm}}$  à  $2^{\text{mm}},2$ . Après chauffage, les parties gonflées offraient une épaisseur réduite vers  $0^{\text{mm}},95$  à  $1^{\text{mm}},10$ .

3° Le verre plombeux, dit *cristal*, est, au contraire, fusible à une température plus basse que le verre blanc; mais la réduction du plomb qu'il renferme par l'hydrogène et divers autres gaz m'a détourné de son emploi.

Dans les expériences faites avec la trompe à mercure, pour remplir ou évacuer les tubes de verre ou de quartz, on doit éviter avec soin l'emploi des tubes de caoutchouc; à cause de leur perméabilité osmotique aux gaz atmosphériques et à cause aussi des traces d'humidité et de vapeurs hydrocarbonées qu'ils sont susceptibles d'absorber rapidement au contact de l'atmosphère et d'introduire ensuite dans les gaz qui les traversent.



Perte d'hydrogène :  $0^{\text{cm}^3},34 + 0^{\text{cm}^3},11 = 0^{\text{cm}^3},45$ ; soit 15 pour 100.

Il y a eu pénétration d'azote simultanée (provenant de l'air).

### *Oxygène.*

(1). *Oxygène.*

Pression initiale  $0^{\text{m}},374$ , 2 heures :  $575^{\circ}$ - $600^{\circ}$ .

Capacité initiale :  $6^{\text{cm}^3},9$ ; finale :  $10^{\text{cm}^3},3$ .

Volume du gaz initial :  $3^{\text{cm}^3},42$ . Gaz final :  $3^{\text{cm}^3},40$ .

Transpiration à peu près nulle à cette température.

(2). *Oxygène.* — Expérience simultanée. Gaz initial :  $2^{\text{cm}^3},97$ ; final :  $2^{\text{cm}^3},96$ . Même conclusion.

(3). *Oxygène.* — Pression initiale  $0^{\text{m}},391$ . 2 heures à  $650^{\circ}$ . (Tube non jaugé).

|                            |                      |
|----------------------------|----------------------|
| Volume du gaz initial..... | $4,05^{\text{cm}^3}$ |
| » final.....               | $3,78$               |
| Azote.....                 | $0,055$              |
| Perte d'oxygène.....       | $0,32$ ou 8 pour 100 |

Donc il y a transpiration sensible à  $650^{\circ}$ .

### *Carbone.*

(1). *Carbone. Charbon de bois* :  $0^{\text{g}},010$ . — Dans un tube vide d'air, —  $600^{\circ}$ - $625^{\circ}$  : 1 heure.

Le tube est complètement aplati par l'accollement de ses parois et il ne renferme aucun gaz. Le charbon est intact.

(2). *Carbone. Graphite* :  $0^{\text{g}},010$ . — Expérience simultanée.

Même résultat négatif.

### *Oxyde de carbone.*

(1). Pression initiale  $0^{\text{m}},413$ . 2 heures :  $625^{\circ}$ - $650^{\circ}$ . Capacité initiale :  $6^{\text{cm}^3},8$ . Capacité finale :  $11^{\text{cm}^3},6$ .

|                                     |                      |
|-------------------------------------|----------------------|
| Volume initial du gaz (réduit)..... | $3^{\text{cm}^3},68$ |
| » final » » .....                   | $3^{\text{cm}^3},60$ |



*Oxygène.*

(1). Pression initiale  $0^{\text{mm}}, 386$ .

1 heure 30 minutes :  $790^{\circ}-820^{\circ}$ .

Capacité initiale :  $9^{\text{cm}^3}, 79$ ; finale :  $17^{\text{cm}^3}, 7$ , presque doublée.

Volume du gaz initial (réduit).....  $4^{\text{cm}^3}, 96$

Volume final.....  $4^{\text{cm}^3}, 96$

Proportion d'azote dans le gaz initial, sur  $10^{\text{cm}^3}, 0$  :  $0^{\text{cm}^3}, 04$ , dans le gaz final :  $0^{\text{cm}^3}, 04$ .

Donc l'oxygène ne transpire pas encore dans ces conditions.

La pression intérieure à la température la plus haute, d'après la capacité acquise, était voisine de la pression atmosphérique extérieure, mais un peu plus forte. L'épaisseur était alors devenue voisine de  $1^{\text{mm}}$ .

(2). Autre pression initiale  $0^{\text{m}}, 370$ .

1 heure 30 minutes :  $800^{\circ}-810^{\circ}$ .

Capacité initiale :  $11^{\text{cm}^3}, 0$ ; finale :  $16^{\text{cm}^3}, 2$ .

Volume du gaz initial..... renfermant  $Az = 0^{\text{cm}^3}, 02$

» final..... »  $Az = 0^{\text{cm}^3}, 18$

Ces nombres indiquent un commencement de transpiration avec les gaz atmosphériques.

(3). Autre expérience analogue. Pression initiale  $0^{\text{m}}, 547$ .

2 heures :  $800^{\circ}-815^{\circ}$ .

Capacité initiale :  $8^{\text{cm}^3}, 76$ ; finale :  $20^{\text{cm}^3}, 0$ .

Volume du gaz initial réduit à  $15^{\circ}$  :  $6^{\text{cm}^3}, 23$ .

Le tube s'est fissuré, au niveau d'un fil de platine dont il était entouré sur un point. Après refroidissement, les gaz intérieurs étaient en équilibre avec l'atmosphère, en raison de cette fissure.

L'analyse indique alors : azote,  $13,20$ ; oxygène,  $6,80$ ; rapports  $66,6 : 33,4$ .



Il a donc pénétré un peu d'oxygène, qui s'est changé en acide carbonique, et un peu d'azote; comme avec le verre blanc.

Il résulte de ces expériences que la paroi des vases de verre, aussi bien que la paroi des vases de silice fondue, est perméable aux gaz, lorsqu'ils sont maintenus à une température de ramollissement. Ils deviennent ainsi susceptibles d'échanger, par voie osmotique, les gaz qu'ils renferment avec les gaz atmosphériques : phénomène qui se trouve réalisé dans des conditions où ils conservent une continuité et une élasticité comparables à celles d'une paroi de caoutchouc, ou d'une membrane colloïdale, gonflée par une pression gazeuse intérieure.

L'intervention dans les phénomènes courants de la Chimie et de la Physique de semblables phénomènes n'a guère été soupçonnée jusqu'ici. Mais désormais, en fait, la pénétration et la dissipation des gaz, intérieurs ou extérieurs aux vases réputés clos, tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, l'hélium, les émanations des corps radioactifs, etc. devront être suspectées, toutes les fois que les vases de verre, de silice, de terre, de porcelaine *même vernissée*, auront été portés à une température voisine de leur ramollissement : ce qui arrive, par exemple, dans les analyses organiques, dans la réduction des métaux par l'hydrogène, dans les mesures des hautes températures au moyen des thermomètres à gaz, dans les déterminations de poids atomiques, etc.







vées, soit de certains corps, soit des réactions chimiques dont on recueille les produits à la température ordinaire.

3. En effet, la préexistence à une haute température de ces produits et la préexistence des réactions constatables à froid ont été admises sans discussion, comme établies par les essais précédents; tandis qu'elles sont contestables, attendu qu'elles reposent seulement sur quelques hypothèses. Il est donc nécessaire de signaler d'une manière explicite ces hypothèses et d'en discuter la réalisation, ce qui n'a pas été fait jusqu'ici. Cependant, cette discussion est d'autant plus utile qu'il ne s'agit pas de systèmes homogènes, maintenus dans toutes leurs parties à une température constante, — comme on le suppose le plus souvent en Thermodynamique, — mais d'un ensemble hétérogène, offrant dans ses différentes régions toutes les températures comprises entre deux limites. Il en résulte que les produits observés peuvent aussi bien avoir été formés vers la température la plus basse, ainsi que je vais l'établir.

En effet, cette préexistence aurait pu et dû être démontrée, soit par des épreuves d'ordre physique, telles que mesures de densité, de réfraction, analyse spectrale, etc., exécutées dans la région maintenue à la température la plus élevée; soit par la persistance des composés supposés produits aux hautes températures, lorsqu'ils ont traversé lentement les régions moins chaudes et ont été soumis à un refroidissement progressif et très lent : comme on le fait par exemple pour l'acétylène et les carbures d'hydrogène, engendrés à haute température, mais dont la reconnaissance ne nécessite pas l'emploi du tube chaud et froid.

Or, pour admettre une semblable préexistence aux hautes températures, il conviendrait d'examiner d'abord pourquoi les mêmes produits ne peuvent pas être constatés dans les conditions d'un refroidissement plus lent : soit parce qu'au cours de ce refroidissement lent ils régénèrent



emmagasinement d'énergie. Tel est, par exemple, le carbone réduit en vapeur vers  $3000^{\circ}$  par l'arc électrique, dans la synthèse de l'acétylène; comparé au carbone ordinaire solide et polymérisé, qu'il est susceptible de reproduire à de plus basses températures, lequel diffère du carbone gazeux par la perte d'une très forte somme d'énergies.

3° Mais il est une autre théorie qui présente un degré de vraisemblance plus grand et plus général et qui n'avait pas été envisagée jusqu'ici. En effet, l'étude des faits nous oblige à admettre dans un grand nombre de conditions la transformation de l'énergie calorifique en énergie électrique : par ionisation, par effluve, par courant thermo-électrique. Cette transformation résulte, dans les réactions présentes, de la *coexistence des régions froides et des régions chaudes, au sein d'un même système*, et de la chute progressive et continue de température qui a lieu pour les corps qui passent des unes aux autres. Cette transformation aurait lieu avec une intensité toute spéciale au contact de la paroi froide; c'est-à-dire dans la partie du système qui est maintenue à la température la plus basse : c'est donc là que se produirait en réalité la transformation et non aux températures plus hautes.

J'ai déjà exposé ces idées dans un Mémoire publié en 1901 (<sup>1</sup>).

5. L'emploi des tubes de silice fondue, comme récipi-  
ents des gaz, m'a paru offrir des ressources inattendues,  
pour étudier les problèmes soulevés par les réactions spé-  
ciales du tube chaud et froid. En effet, ces vases peuvent  
être refroidis d'une façon instantanée, depuis  $1500^{\circ}$  jus-  
qu'à la température ordinaire, en projetant subitement au  
sein d'un bassin rempli d'eau froide le tube rouge, tout

---

(<sup>1</sup>) *Annales de Chimie et de Physique*, 7<sup>e</sup> série, t. XXII, p. 445 et  
suiv., spécialement p. 455.



même complètement par une mince feuille de platine, destinée à la préserver du contact du gros tube.

Je rappellerai encore que les gaz sont introduits dans le tube de silice sous une pression initiale voisine d'une demi-atmosphère, dans la plupart des cas; tandis que leur pression devient double ou triple de celle de l'atmosphère, au moment où la température est le plus élevée. Mais elle retombe subitement à une demi-atmosphère et au-dessous, lorsqu'on plonge les tubes tout rouges dans l'eau, ou lentement, lorsqu'on les laisse refroidir dans l'atmosphère. La pression ainsi abaissée subsiste tandis que ces tubes sont conservés plusieurs heures à froid, avant de les ouvrir sur la cuve à mercure, afin de recueillir les gaz subsistants.

Ces conditions excluent l'hypothèse et la possibilité de toute pénétration directe des gaz atmosphériques au cours des expériences, par fissures ou petits trous, et autrement que par endosmose (p. 165).

J'ai opéré dans les conditions ainsi précisées, toujours entre  $1325^{\circ}$  et  $1425^{\circ}$ . Le chauffage n'était pas prolongé au delà de 1 heure à la plus haute température; afin d'éviter autant que possible les effets dus à la perméabilité de la silice.

Dans la plupart des cas, j'ai eu recours au refroidissement instantané; en en comparant parfois les effets à ceux d'un refroidissement lent sur des tubes témoins.

Les opérations portant sur des poids restreints de matière, je me suis attaché à constater les résultats par l'analyse eudiométrique, avec mesures exactes des volumes gazeux à  $\frac{1}{200}$  de centimètre cube près (<sup>1</sup>); et par l'emploi de réactifs spécifiques, sensibles à  $\frac{1}{500}$  de milligramme de matière, pourvu qu'on ait soin de les employer à une dose qui ne surpasse pas  $\frac{1}{10}$  de centimètre cube de liquide. On

---

(<sup>1</sup>) *Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. XIV, p. 279.



gène et de l'azote, avec le concours de la vapeur d'eau, à haute température ;

A la formation du gaz ammoniac au moyen de ses composants, seuls, ou bien avec addition de gaz chlorhydrique ;

A la décomposition de l'hydrogène sulfuré ;

A la réunion de l'hydrogène et du carbone, sous les différents états du dernier élément : diamant, graphite, carbone amorphe (*strictement privé d'hydrogène*), et à la décomposition inverse des carbures d'hydrogène, tels que : acétylène, formène, naphthaline ;

A l'union de l'azote et du carbone, sous ses différents états : diamant, graphite, carbone amorphe ;

A la décomposition inverse de l'azoture de carbone (cyanogène) ;

Aux relations entre le carbone et l'oxygène, constatées :

Par la réaction du diamant sur l'oxygène,

Par l'action de la chaleur sur l'oxyde de carbone,

Et par l'action de la chaleur sur l'acide carbonique.

#### 1. *Oxygène pur.*

Capacité du tube : 4<sup>cm</sup>, 0 ; pression initiale : 0<sup>m</sup>, 36 ; température : 1 heure pour porter le tube à 1300°, plus 1 heure  $\frac{1}{2}$  à 1300°. *Refroidissement instantané.*

*Absence absolue d'ozone*, à  $\frac{1}{500}$  de milligramme près. Le tube renfermait à peu près 3<sup>mg</sup> d'oxygène sec.

Il résulte de cette expérience que l'ozone ne s'est pas formé sous l'influence d'une haute température. Sa manifestation au moyen du tube chaud ou froid résulte probablement d'une action électrique, exercée au voisinage de la paroi froide (ionisation, effluve, etc.).

Je rappellerai qu'à la température ordinaire on peut former l'ozone par la seule différence de potentiel d'une pile de 5 à 6 volts, agissant à circuit ouvert (<sup>1</sup>) ; *a fortiori*, avec courant alternatif et effluve, etc.

---

(<sup>1</sup>) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 371.





un soin extrême. Poids : 0<sup>g</sup>,018. Capacité du tube : 4<sup>cm</sup><sup>3</sup>,2. Pression initiale : 0<sup>m</sup>,36. Température : 1300°-1325°. 1 heure. — *Refroidissement instantané.*

Ni acétylène, ni trace de carbure d'hydrogène.

Hydrogène transpiré : 27 centièmes.

Il résulte de ces expériences que le carbone, sous les trois formes de diamant, de graphite, de carbone amorphe *bien purifié*, ne s'unit pas à l'hydrogène à 1325°, sous la seule influence de la chaleur.

*Observations sur la combinaison directe du carbone pur avec l'hydrogène.*

J'ai fait depuis 50 ans de nombreux essais, dans des conditions très diverses, pour combiner le carbone amorphe avec l'hydrogène, par la seule influence de l'échauffement au rouge vif. Or, *je n'ai jamais pu constater rigoureusement cette combinaison, toutes les fois que le carbone a été absolument privé d'hydrogène, et d'azote combinés, ainsi que d'alcalis et de fer.*

Observons que cette purification exige une *action très prolongée* du chlore, à haute température, exécutée sur de *petites quantités* de matière *pulvérisée*, quelques grammes au plus. On chasse ensuite l'excès de chlore par un courant d'azote, suivi d'un courant d'hydrogène; la purification complète de quantités un peu notables de carbone d'origine organique et de gros morceaux est toujours incertaine.

Au contraire, l'union de l'hydrogène avec le carbone, quel qu'en soit l'état à froid, a lieu immédiatement sous l'influence de l'arc électrique vers 3000°. Dans cette circonstance, l'action propre de l'électricité concourt avec l'état *gazeux du carbone*, état qui communique à cet élément une énergie très supérieure à celle du carbone solide et suffisante pour rendre la combinaison exothermique. J'ai insisté ailleurs et à diverses reprises sur ces conditions.

Rappelons, en outre, que, d'après mes expériences, sur le trajet de l'étincelle électrique, il y a équilibre entre



riences (a) et (b); sans doute à cause du temps nécessaire pour sa décomposition complète, non terminée au bout de 2 heures de chauffe, dont 1 heure à 1325°. Mais la perméabilité du vase par les gaz atmosphériques n'a pas permis de prolonger davantage l'expérience.

### 5. Carbone et azote.

(a). *Essais de combinaison.* — Les expériences ont été faites avec l'azote pur et le carbone sec, sous ses trois états de *diamant, graphite, carbone amorphe bien purifié d'hydrogène et d'azote combinés et de métaux alcalins ou autres*. Il ne s'est formé dans les trois cas aucune trace de cyanogène. La dernière expérience a porté sur un tube jaugeant 29<sup>cm</sup>, rempli à froid sous une pression d'un quart d'atmosphère.

Je rappellerai que, sous l'influence de l'arc électrique, on obtient aisément de l'acide cyanhydrique, avec l'azote et le carbone *contenant de l'hydrogène*, ou simplement de l'eau, présente dans le carbone ou dans les gaz initiaux. Mais, *avec des éléments absolument exempts d'eau et d'hydrogène libre ou combiné, ainsi que de métaux alcalins ou autres, je n'ai pas observé de cyanogène.*

D'autre part, l'étincelle électrique décompose entièrement en éléments ce même cyanogène *bien sec*, en opérant sur du mercure bien sec; contrairement à ce qui arrive avec l'acétylène, qui donne lieu à des phénomènes d'équilibre.

### *Décomposition inverse de l'azoture de carbone.* —

(b). On a rempli le tube de silice avec du cyanogène sec et pur. Capacité du tube voisine de 30<sup>cm</sup>. Pression initiale : 0<sup>m</sup>,38.

Température : 1425°, 1 heure.

Le tube ramolli s'est un peu gonflé. Il est rempli de carbone brillant, lequel ne contient pas trace de graphite véritable, d'après vérification ultérieure (1).

---

(1) C'est-à-dire qu'il n'a pas fourni trace d'oxyde graphitique.



lymérisation également. Mais celle-ci donne lieu avec le cyanogène à des produits moins nombreux et moins abondants que la benzine et les autres polymères pyrogénés de l'acétylène.

*Avec l'étincelle électrique*, la stabilité de l'acétylène est au contraire supérieure à celle du cyanogène. En présence de l'azote, l'acétylène fournit de l'acide cyanhydrique; ce qui montre la nécessité d'exclure l'eau et l'hydrogène dans les essais faits pour unir l'azote avec le carbone. De même il faut exclure les métaux, les acétyles alcalins absorbant l'azote.

#### 6. Carbone et oxygène.

(a). *Diamant et oxygène*. — Poids : 0<sup>g</sup>,0328. Pression initiale : 0<sup>m</sup>,20. Capacité du tube : 4<sup>cm³</sup>,5. Température : 1300°-1325°, 1 heure.

Gaz final = 2<sup>cm³</sup>,20; soit :

|                       |      |
|-----------------------|------|
| CO.....               | 2,02 |
| CO <sup>2</sup> ..... | 0,10 |
| Az.....               | 0,08 |

Ces doses répondent à 1<sup>cm³</sup>,11 de l'oxygène initial mis en œuvre.

On voit qu'une partie minime du diamant a été brûlée. Cependant il s'est produit une dose sensible d'acide carbonique.

A la fin, le diamant était recouvert par du carbone amorphe. Cette production accompagne sa combustion incomplète, d'après les observations de Lavoisier et les miennes (1).

(b). *Oxyde de carbone*. — 1300°-1325°; 1 heure.

Deux expériences, dont l'une avec refroidissement lent, l'autre avec refroidissement instantané. Dans les deux cas, l'oxyde de carbone subsistait presque inaltéré; sauf une

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> sér., t. XXIX, p. 441.



Les parois du tube siliceux n'en retenaient pas davantage, isolable par un lavage acide.

Le rapport final en volumes entre les gaz du mélange a été trouvé

$$\text{Az} = 42, \quad \text{H} = 78,$$

rapport voisin de 1 à 2; c'est-à-dire que l'hydrogène a disparu en plus forte dose que l'azote.

D'après les mesures, il y avait perte de 8 volumes d'azote et de 72 volumes d'hydrogène; sans doute par transpiration.

L'hydrogène qui sort ainsi du tube doit d'ailleurs brûler aussitôt au contact de l'air, et même avant d'avoir traversé complètement la paroi.

(b). *Azote et hydrogène.* — Expérience conjuguée avec la précédente. Mêmes rapports. Chauffage simultané dans le même tube de terre. Pression initiale  $0^{\text{m}},365$ . — Température :  $1300^{\circ}$ . 1 heure.

*Refroidissement lent.*

Nulle trace d'ammoniaque formée.

Rapport final en volumes :  $\text{Az} = 64$ ;  $\text{H} = 121$ ; voisin de 1 : 2.

Azote perdu = 11 volumes;  $\text{H} = 104$ .

Ce sont sensiblement les mêmes rapports que dans l'expérience conjuguée avec refroidissement brusque.

Ainsi l'azote et l'hydrogène purs ne se combinent pas dans les conditions précédentes : *conditions où n'intervient d'ailleurs aucun corps étranger, métal ou autre, susceptible de former des composés azotés ou hydrogénés jouant le rôle d'intermédiaires (catalysateurs).*

Comme contrôle, j'ai institué l'expérience réciproque de la décomposition du gaz ammoniac.

(c). *Gaz ammoniac pur.* — Ce gaz étant formé avec condensation de moitié, j'ai dû remplir le tube sous une pression initiale moitié moindre, afin que la pression finale, après réaction, pût être la même à peu près que dans les essais précédents.





froid, H. Deville expliquait ce résultat par la haute température de l'étincelle et le refroidissement brusque des produits, c'est-à-dire par des conditions calorifiques. Mais il résulte de l'expérience faite à froid, citée plus haut, que, en réalité, on obtient ainsi le résidu d'une action d'effluve, exercée autour de l'étincelle dans la région refroidie; action semblable à celle qu'on réalise en opérant entièrement à froid. Dans tous ces effets d'effluve interviennent des phénomènes attribuables à ce que l'on appelait autrefois la charge électrique des gaz, qui se traduit dans le langage d'aujourd'hui par leur ionisation.

J'ai cru utile de vérifier par des expériences directes l'influence du refroidissement brusque sur un mélange d'azote, d'hydrogène et de gaz chlorhydrique; dans la pensée que cet acide pourrait exercer une influence déterminante sur la combinaison, ainsi qu'on en connaît de nombreux exemples parmi les phénomènes attribués aux affinités prédisposantes, ou à l'état naissant; c'est-à-dire parmi les phénomènes déterminés, suivant mon interprétation générale et précise, par le concours d'une énergie supplémentaire, résultant de la combinaison de l'acide avec la base qui tend à se former. Voici ces nouveaux essais :

(d). *Azote, hydrogène et gaz chlorhydrique, dans les rapports de volume :  $\text{Az} + \text{H}^3 + \text{HCl}$ . — Pression initiale  $0^{\text{m}},3685$ . — Température :  $1300^{\circ}$ , 1 heure.*

*Refroidissement instantané.*

On retrouve le gaz chlorhydrique <sup>(1)</sup> et les deux autres composants : azote =  $48^{\text{vol}}$ ; hydrogène =  $123^{\text{vol}}$ .

La perte relative sur l'hydrogène est supérieure à la perte sur l'azote transpiré, comme plus haut.

Quant au chlorhydrate d'ammoniaque qui aurait pu se former, il devrait exister condensé aux parois intérieures

---

(<sup>1</sup>) Son dosage exact n'est guère possible dans ces conditions, en raison des traces d'humidité que renferme ordinairement le mercure de la cuve sur laquelle on récolte les gaz, après l'expérience. Il faudrait opérer sur du mercure séché spécialement; ce qui complique les essais.



n'avait pas perdu au cours de l'expérience l'un de ses composants en proportion supérieure à l'autre.

(i). *Stabilité relative du gaz ammoniac,  $\text{AzH}^3$ .* — Pression initiale  $0^{\text{m}},665$ . — Température :  $600^{\circ}$ , 1 heure.

Gaz initial, mesuré à la pression ordinaire :  $2^{\text{cm}^3},16$ .

Gaz final, aux mêmes pression et température :  $2^{\text{cm}^3},28$ .

|                       |      |
|-----------------------|------|
| Az $\text{H}^3$ ..... | 2,04 |
| Az libre.....         | 0,06 |
| H libre.....          | 0,18 |

D'après le dosage total, l'azote initial du système subsiste, ainsi que l'hydrogène; c'est-à-dire qu'aucune transpiration n'a eu lieu.

Cependant, il y a eu décomposition partielle : soit 5,5 centièmes du gaz initial. L'azote et l'hydrogène produits étaient dans les rapports de 1 : 3.

Cette décomposition n'avait pas atteint son terme; elle se serait poursuivie, en prolongeant l'expérience.

(k). *Gaz ammoniac,  $\text{AzH}^3$ .* — Pression initiale :  $0^{\text{m}},378$ . — Température :  $800^{\circ}$ , 1 heure.

*Refroidissement lent.*

Décomposition partielle, ayant fourni :

|         |      |
|---------|------|
| Az..... | 0,23 |
| H.....  | 0,70 |

Ce sont les rapports 1 : 3; c'est-à-dire qu'il n'y a pas eu transpiration spéciale d'hydrogène.

La dose d'ammoniac décomposé est des 9,5 centièmes du gaz primitif.

(l). *Expérience semblable à  $800^{\circ}$ , 1 heure.*

Mêmes rapports observés entre l'hydrogène et l'azote. Dose décomposée : 10,0 centièmes; ce qui concorde.

Il résulte de ces expériences que la décomposition du gaz ammoniac commence déjà vers le rouge sombre.

Elle s'accélère à  $800^{\circ}$ ; mais elle ne devient totale, dans la durée de 1 heure, qu'à une température notablement plus haute, telle que  $1300^{\circ}$ . A ce moment, pour cette durée de temps et à la pression réalisée, il ne subsiste



L'ensemble des expériences publiées dans le présent Mémoire jette, ce semble, une lumière nouvelle sur les rôles comparés de la chaleur et de l'électricité pour déterminer les combinaisons et les décompositions, tant réversibles (dissociations) que non réversibles. En effet, il caractérise nettement les effets réels du refroidissement instantané d'une masse gazeuse, saisie à une température constante et portée subitement, dans son ensemble, à une température plus basse, également constante. Cette étude ne donne pas les mêmes résultats que ceux qui ont été observés au moyen du tube chaud et froid, et elle tend à infirmer les interprétations relatives à la formation de certains corps gazeux aux hautes températures et *sous la seule influence de ces températures.*

---

### EXPÉRIENCES DE CONTRÔLE;

PAR M. BERTHELOT.

---

J'ai l'habitude de conserver dans mon laboratoire des échantillons des produits employés ou formés au cours de mes expériences, de façon à pouvoir en contrôler la composition au bout d'un certain nombre d'années et vérifier si cette composition a subi quelque variation, corrélatrice des effets produits par le temps, par l'influence des milieux ambiants : actions variables de la lumière, de la chaleur; actions de l'oxygène, de l'azote, de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique contenus dans l'atmosphère. On réalise ainsi des expériences de longue durée, effectuées spontanément; à la condition, bien entendu, de prendre les précautions convenables pour garantir l'identité des objets mis en expérience.

A cet effet, les produits sont conservés, suivant les cas :

Tantôt dans des vases clos hermétiquement, spécialement dans des tubes de verre clos à la lampe (au besoin

r fait le vi  
 gardés soit  
 i jour am  
 contraire  
 ent librem  
 at hygron  
 en en les i  
 curité abs  
 ent pas le  
 in, qu'ils  
 ans des v  
 ne s'opère  
 is sans pe  
 ple coura  
 ssion et d  
 ouchés à  
 même da  
 liège, tels  
 vin en bo  
 nnaître à  
 cette esp  
 urd'hui qu  
 nciens rés

I. — A  
 , en 1898  
 actions c  
 ayant été c  
 .  
 azotique  
 st resté in

---

*Chim. et de  
 nergies lum  
 gétale et ag  
 dent est rap.  
 lnnales.*

2. L'oxyde d'argent, tant sec qu'humide, conservé dans l'obscurité, est inaltéré.

3. Un mélange de 9<sup>vol</sup> d'oxyde de carbone avec 6<sup>vol</sup> d'oxygène, gaz secs, est demeuré absolument inaltéré, depuis plus de sept ans, comme proportions relatives et absence absolue d'acide carbonique.

De même, avec les gaz humides.

Pour faire ces expériences, on enferme l'oxyde de carbone pur dans un tube jaugé, dont on scelle à la lampe l'étranglement supérieur. On le place dans un tube plus large, que l'on étrangle ensuite, que l'on jauge, puis que l'on remplit d'oxygène par déplacement, ou bien au moyen de la trompe à mercure, et que l'on scelle. Cela fait, on brise le tube intérieur par des secousses. J'avais déjà fait cette expérience avec une durée d'un mois; cette fois elle a duré sept ans.

Cette expérience est en contradiction formelle avec un résultat annoncé en 1898 dans les *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 398; d'après lequel une petite quantité d'oxyde de carbone, mêlé d'air dans des ballons, s'y changerait en acide carbonique au bout de 42 jours. L'erreur des auteurs me paraît due à la clôture imparfaite des ballons et vases qu'ils employaient. Même lorsque ces vases sont bouchés à l'émeri, le mélange initial finit presque toujours par se trouver peu à peu remplacé par de l'air ordinaire. J'ai vérifié en fait, dans des essais semblables, la facilité de cette substitution en quelques jours, avec des flacons simplement bouchés à l'émeri. Pour l'éviter, il faut sceller les vases à la lampe, ou graisser soigneusement les bouchons de verre.

4. Je rappellerai mes expériences antérieures sur l'inaltérabilité des mélanges d'hydrogène et d'oxygène secs, conservés pendant dix années et plus dans des vases où toute perte ou pénétration de gaz extérieurs était évitée. Ils ont été retrouvés intacts, avec leur composition initiale; ce qui montre en même temps qu'ils n'éprouvent aucune combinaison par action lente dans ces conditions.





laquelle paraît surtout attribuable à l'action de la vapeur d'eau que ce sable contenait, pendant la stérilisation à 130°.

4. Kaolin brut n° III (même Ouvrage, p. 33).

État initial en 1884, titre : 0<sup>g</sup>,021 azote organique ; après 13 mois de conservation, il avait monté, par action microbienne, à : 0<sup>g</sup>,033 (juillet 1885).

A cette date, et avec cette dernière composition, on a enfermé un échantillon, stérilisé à 130°, dans un ballon dont le col communiquait avec l'air extérieur à travers un tampon d'ouate. — Le 29 juin 1905, deux analyses ont donné 0<sup>g</sup>,0305 et 0<sup>g</sup>,0314.

5. Autre échantillon de la même matière, prélevé en juillet 1885, stérilisé à 130° et placé dans un flacon fermé à l'émeri. — Le 24 juin 1905 on a trouvé : 0<sup>g</sup>,0307 et 0<sup>g</sup>,0318. — On voit que la richesse en azote organique était demeurée la même, dans les limites d'erreur.

6. Kaolin brut n° IV (même Ouvrage, p. 35).

État initial en 1884 : 0<sup>g</sup>,063 ; après 15 mois (octobre 1885) : ce titre est monté à 0<sup>g</sup>,102.

A ce moment, on a placé un échantillon de la même matière, stérilisée à 130°, dans un flacon fermé à l'émeri. — Le 25 octobre 1905, on a trouvé : 0<sup>g</sup>,095.

7. Kaolin IV. Autre échantillon, titrant en juillet 1885 : 0<sup>g</sup>,084, c'est-à-dire n'ayant pas encore atteint le titre d'octobre (0<sup>g</sup>,102).

A ce moment, il a été stérilisé à 130° et enfermé dans un ballon communiquant avec l'air extérieur à travers de l'ouate glycinée. — Le 29 juin 1905, on a trouvé : 0<sup>g</sup>,083. La fixation de l'azote avait donc été arrêtée au terme atteint en juillet.

Ces chiffres établissent la stabilité de la dose d'azote contenue dans un sol, lorsque l'on a détruit par stérilisation à 130° les microbes fixateurs de l'azote libre atmosphérique.

---



Dans le dessein de contribuer à l'étude de cette série de substances, je me suis attaché au terme le plus simple, le cyclohexane. Les résultats que j'ai obtenus feront l'objet du présent Mémoire. Avant de les exposer, je résumerai les travaux publiés antérieurement sur le cyclohexane et ses dérivés.

M. Berthelot, en réduisant la benzine par l'acide iodhydrique, avait obtenu l'hexane normal <sup>(1)</sup>. Wreden, en reproduisant cette expérience en présence de phosphore rouge, obtint par une réduction moins avancée le cyclohexane <sup>(2)</sup>, mais sa méthode, très laborieuse, donnait, à côté du produit cherché, d'autres corps en proportions souvent notables; c'est ainsi qu'avec le cyclohexane on obtenait de grandes quantités de méthylcyclopentane, qui prenait naissance par transposition moléculaire <sup>(3)</sup>. Au début, le méthylcyclopentane fut même considéré comme étant le cyclohexane normal.

M. Baeyer prépara ensuite le cyclohexane en partant d'un composé étudié déjà par M. Hermann, l'éther succinique, que ce savant avait transformé en éther succinylsuccinique puis en paracyclohexanedione <sup>(4)</sup>. M. Baeyer, reprenant cette étude, modifia la préparation du paracyclohexanedione et obtint successivement les paracyclohexanediols, auxquels il donna le nom de *quinites*, les iodhydrines de ces glycols, le cyclohexanol, l'iodure de cyclohexyle et le cyclohexane <sup>(5)</sup>. Du cyclohexane monoiodé M. Baeyer tira le cyclohexène ou tétrahydrobenzène. Il prépara plusieurs dérivés d'addition de ce carbure,

---

<sup>(1)</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4<sup>e</sup> série, t. XX, 1870, p. 485 et surtout, même Recueil, 5<sup>e</sup> série, t. XV, 1878, p. 150. — Voir aussi : BERTHELOT, *Les Carbures d'hydrogène*, t. III, 1901, p. 138 et surtout p. 103.

<sup>(2)</sup> *Lieb. Ann.*, t. CLV, p. 271.

<sup>(3)</sup> KISHNER, *Journ. Soc. phys. chim. russe*, 2<sup>e</sup> série, t. XXIII, p. 20 et t. XXIV, p. 450.

<sup>(4)</sup> *Lieb. Ann.*, t. CCXI, p. 306.

<sup>(5)</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.*, t. XXV, 1840, p. 1027; t. XXVI, p. 229.



Cette méthode est d'ailleurs générale, elle est applicable à la réduction d'une grande quantité de corps à fonctions diverses : aldéhydes, oximes, dérivés nitrés ; elle permet ainsi d'obtenir des composés dont la préparation était auparavant laborieuse ; je citerai comme exemple l'alcool isopropylique produit à partir de l'acétone <sup>(1)</sup>.

MM. Sabatier et Senderens ont ensuite montré que, dans certains cas, leur méthode était réversible ; que, par exemple, si, par hydrogénation d'un aldéhyde ou d'un acétone, un alcool pouvait être formé, d'autre part, à une température plus élevée, la réaction inverse prenait naissance.

J'ai utilisé dans mes recherches la méthode de MM. Sabatier et Senderens ; elle m'a fourni d'excellents résultats.

Du cyclohexane et du cyclohexanol que j'ai formés en grandes quantités, j'ai tiré le cyclohexène.

En appliquant à ce carbure différentes réactions, notamment en faisant agir sur lui l'iode en présence de l'oxyde mercurique ou de ses sels, j'ai obtenu de nouveaux dérivés du cyclohexane et en particulier un stéréo-isomère de l'orthocyclohexanediol de M. Markownikoff (*loc. cit.*).

Voici dans quel ordre seront exposés mes résultats :

*Chapitre I.* — Application de la réaction de MM. Sabatier et Senderens à la préparation du cyclohexane et du cyclohexanol.

*Chapitre II.* — Préparation et étude du cyclohexane monochloré et du cyclohexène.

*Chapitre III.* — Action de l'iode et de l'oxyde de mercure en présence de divers réactifs sur le cyclohexène.

*Chapitre IV.* — Action de l'iode et des sels mercuriques sur le cyclohexène.

*Chapitre V.* — Cis orthocyclohexanediol et dérivés.

*Chapitre VI.* — Trans orthocyclohexanediol et dérivés.

*Conclusions.*

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie gé-

---

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 302.



### Préparation du cyclohexane.

L'appareil se compose d'un tube de verre mince de 55<sup>cm</sup> à 60<sup>cm</sup> de longueur, de 25<sup>mm</sup> à 30<sup>mm</sup> de diamètre, étiré à l'une de ses extrémités en un tube de 20<sup>cm</sup> de longueur destiné à former réfrigérant. Le tube est fermé à son autre extrémité par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous, l'un donnant passage au tube d'arrivée de l'hydrogène, le second à un thermomètre.

On garnit le tube de ponce recouverte d'oxyde de nickel en ayant soin de noyer dans cette ponce le réservoir du thermomètre. La ponce nickelée est obtenue en faisant une bouillie d'oxyde vert de nickel pur, y incorporant de la ponce calcinée et desséchant à l'étuve en remuant souvent au début pour assurer l'adhérence de l'oxyde à la ponce.

Autour du tube est enroulée une spirale de ferrom nickel ayant environ 1<sup>mm</sup> de diamètre, à spires distantes de 1<sup>mm</sup> à 1<sup>mm</sup>,5; ce dispositif est destiné au chauffage électrique du tube. Ce dernier étant ainsi disposé est enveloppé de laine de scorie fortement tassée et maintenue au moyen de toile d'amiante.

Le contenu du tube est alors prêt à être réduit. On fixe le tube au moyen de supports en l'inclinant légèrement la partie étirée en bas, de façon à permettre le facile écoulement des liquides.

L'hydrogène qui le traversera est fourni par un appareil Deville et se purifie dans une série de barboteurs renfermant des solutions de potasse, de permanganate acide de potassium, de permanganate de potassium alcalin, de bichromate acide de potassium; il se dessèche ensuite sur la potasse fondue; au sortir de ces divers appareils de purification l'hydrogène passe dans un flacon laveur à entonnoir muni d'un robinet. Au début ce flacon est vide. L'hydrogène passe enfin dans le tube à ponce nickelée.

Toutes choses étant ainsi disposées, le robinet du





commerce. Il était nécessaire de la purifier et de la débarrasser surtout du thiophène. Pour cela elle était mise à cristalliser à deux reprises, et les parties liquides étaient séparées par décantation. Le carbure était ensuite traité au chlorure d'aluminium suivant le procédé décrit par MM. Haller et Michel <sup>(1)</sup> pour la purification des hydrocarbures et en particulier pour la purification de la benzine. On s'assurait après une dernière distillation que la benzine à hydrogéner ne donnait plus la réaction du thiophène avec l'isatine.

Le tube hydrogénant peut servir très longtemps à condition qu'on évite soigneusement les rentrées d'oxygène. Pour cela, lorsque l'appareil n'est pas en service, il doit être maintenu sous pression d'hydrogène. Il résulte de mes observations sur les nombreux appareils que j'ai montés, que l'action hydrogénante maxima n'est pas celle du début, mais qu'elle se produit après quelque temps. Ceci est d'ailleurs assez vraisemblable, les hydrures de nickel instables qui se forment et se réduisent à chaque instant ayant pour effet d'amener le nickel à un état de porosité très grand.

Quoi qu'il en soit, après une certaine persistance de cette action maxima, le pouvoir catalytique décroît avec une extrême lenteur. Des tubes en service depuis 3 mois, fonctionnant 10 heures par jour, hydrogénaient encore 10<sup>6</sup> à 12<sup>6</sup> de carbure à l'heure.

Il est bon, avec les dimensions indiquées pour le tube, de ne pas dépasser notablement la vitesse du courant d'hydrogène citée plus haut. Dans le cas contraire, on trouve dans le liquide condensé beaucoup de benzine ayant échappé à l'hydrogénation.

#### Préparation du cyclohexanol.

La préparation de l'hexahydrophénol à partir du phénol diffère peu de celle du cyclohexane.

---

<sup>(1)</sup> *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XV, p. 1067.



ainsi que je l'ai indiqué dans la préparation du cyclohexane, l'action catalytique secondaire réalisant la déshydratation de l'alcool hexahydroaromatique formé est très intense, mais elle s'atténue rapidement.

Le cyclohexanol est purifié par distillation; on obtient ainsi un rendement de 95 pour 100.

Le cyclohexanol de cette origine est identique à celui de MM. Baeyer <sup>(1)</sup>, Markownikoff <sup>(2)</sup>, Zelinsky <sup>(3)</sup> et Bouveault <sup>(4)</sup>. Il se présente en masses incolores, cristallisées à la température ordinaire, fusibles vers 20°. Il bout à 160°, 5-161° sous la pression normale. Il donne une phényluréthane fusible à 82°.

Dans la suite, à propos de l'obtention de cet alcool à partir d'un autre composé, j'étudierai quelques-uns de ses dérivés.

---

## CHAPITRE II.

### PRÉPARATION ET ÉTUDE DU CYCLOHEXANE MONOCHLORÉ ET DU CYCLOHEXÈNE.

#### Cyclohexane monochloré.

*Préparation.* — Le cyclohexane monochloré a été préparé soit par chloration directe du cyclohexane <sup>(5)</sup>, soit par action de l'acide chlorhydrique sur le cyclohexanol <sup>(6)</sup>.

J'ai employé la première de ces deux méthodes en profitant des indications de MM. Markownikoff et Fortey qui, les premiers, ont obtenu le cyclohexane monochloré.

---

<sup>(1)</sup> *Lieb. Ann.*, t. 278, p. 99.

<sup>(2)</sup> *Ibid.*, t. 302, p. 20.

<sup>(3)</sup> *Ber. Chem. Ges.*, t. 34, p. 2799.

<sup>(4)</sup> *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXIX, p. 1052.

<sup>(5)</sup> MARKOWNIKOFF, *Lieb. Ann.*, t. 302, p. 9 et 10. — FORTEY, *Journ. Chem. Soc.*, t. 73, p. 940.

<sup>(6)</sup> MARKOWNIKOFF, *Loc. cit.*, p. 11.

comment j'ai modifié le n° 1 :

1. un barboteur placé à la condenseur à reflux, on introduit du cyclohexane à chlorer. On fait passer le gaz humide, rapide pendant 5 ou 20 minutes, alors que l'effervescence cesse, on ralentit le courant pour compter facilement les bulles de chlore en se guidant par le poids d'acide chlorhydrique de la lessive alcaline placé à la sortie. Comme je l'ai dit, il y a un excès de cyclohexane. Avec de petites quantités importantes. Il est, de plus, nécessaire de faire passer le gaz assez lentement lorsque l'on veut étudier l'action des rayons solaires. Sans ces précautions, il arrive que l'explosive se produit avec du chlore dans l'appareil. MM. Sabatier ont essayé de refroidir le vase où se fait l'opération comme je viens de le dire. Avec un très grand excès de cyclohexane, la combinaison s'opère

et agit ainsi le chlore sur le cyclohexane. Après ce temps, le cyclohexane est en réaction.

Après avoir traité le produit brut avec du sodium, on lave à l'eau, on sépare le sodium et l'on distille. Le produit est mis à part pour d'aut

monochlorocyclohexane distille à 141°-142°. Les portions bouillant entre 142° et 170° fractionnées à nouveau fournissent une nouvelle quantité de dérivé monochloré.

En opérant comme il a été dit, les  $\frac{3}{4}$  du carbure entré en réaction sont transformés en cyclohexane monochloré, le reste étant à peu près exclusivement formé de dichlorocyclohexanes.

J'ai essayé aussi d'obtenir le cyclohexane monochloré par action du perchlorure de phosphore à basse température sur le cyclohexanol. Des traces seulement de dérivé monochloré prennent naissance. Il se forme surtout dans cette réaction du cyclohexène.

*Réactions.* — Différents auteurs ont essayé de préparer des dérivés monosubstitués du cyclohexane au moyen du chlorocyclohexane, mais avec des résultats différents. Fortey (<sup>1</sup>), notamment, en faisant agir les sels d'argent, nitrite, acétate, oxyde, n'a obtenu ainsi que du cyclohexène. M. Kursanoff (<sup>2</sup>), en faisant agir sur le même carbure chloré les dérivés organo-métalliques du zinc, a réussi à préparer les homologues supérieurs du cyclohexane. M. Markownikoff, par l'action à 130°-140° de l'acide iodhydrique en tubes scellés sur le cyclohexane monochloré, a obtenu le cyclohexane monoiodé (<sup>3</sup>).

Pour continuer les travaux de ces différents savants, j'ai étudié l'action de divers cyanures (cyanure de potassium, ferrocyanure de potassium, cyanure d'argent, cyanure de mercure) ainsi que celle de l'iodure de potassium; j'ai en outre repris l'étude de l'action de l'acide iodhydrique sur le même composé.

Le cyanure de potassium et le cyclohexane monochloré, en solution alcoolique, chauffés pendant plusieurs heures au bain-marie dans un ballon muni d'un appareil à reflux,

---

(<sup>1</sup>) *Journ. Chem. Soc.*, t. 73, p. 941.

(<sup>2</sup>) *Ber. d. Chem. Ges.*, t. 32, p. 2972.

(<sup>3</sup>) *Liebig's Annalen*, t. 302, p. 12.

L.

anti  
tiqu  
foi  
anti  
vocy

d'  
cy  
l'ar  
à 2  
nerc  
clo  
ant  
par  
l'a

olui  
pot  
io  
ibe  
ité  
cyc  
oris  
le c  
bur  
er e  
lor  
ent  
ons  
pré  
non  
ont  
ix.

---

*h. f*

marie pendant plusieurs heures et l'on fait ensuite passer lentement un courant d'acide iodhydrique représentant environ la moitié de la quantité existant dans la solution. Après réaction, le produit brut est séparé par décantation, lavé avec une solution alcaline, puis avec l'eau, séché, et enfin fractionné par distillation.

Le dérivé mono-iodé ainsi obtenu est identique à celui de MM. Baeyer <sup>(1)</sup> et Markownikoff <sup>(2)</sup>.

C'est un liquide huileux, à peine coloré et bouillant à 189°-192° sous pression normale.

*Dosage de l'iode dans le cyclohexane mono-iode.*

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>6</sup> H <sup>11</sup> I. |
|-----------------|---------|------------------------------------------------------|
| I pour 100..... | 60,12   | 60,47                                                |

### CYCLOHEXÈNE.

*Historique.* — Le cyclohexène ou tétrahydrobenzène C<sup>6</sup>H<sup>10</sup> a été obtenu par M. Baeyer <sup>(1)</sup> en traitant le cyclohexane mono-iodé par la quinoléine; quelques années plus tard, Markownikoff <sup>(3)</sup>, puis Fortey <sup>(4)</sup> l'ont préparé par action de la potasse alcoolique ou de la quinoléine sur le cyclohexane monochloré. Plus récemment, MM. Zelinsky et Zelikow <sup>(5)</sup> l'ont obtenu par action de l'acide oxalique desséché à 100° sur le cyclohexanol.

*Préparation.* — Au début de ce travail, le tétrahydrobenzène employé fut préparé par le procédé indiqué par M. Markownikoff, c'est-à-dire par l'action de la potasse alcoolique sur le cyclohexane monochloré; ce composé était formé comme je l'ai indiqué précédemment. La facile

<sup>(1)</sup> *Lieb. Ann.*, t. 278, p. 107.

<sup>(2)</sup> *Loc. cit.*

<sup>(3)</sup> *Lieb. Ann.*, t. 302, p. 271.

<sup>(4)</sup> *Journ. Chem. Soc.*, t. 73, p. 941.

<sup>(5)</sup> *Journ. Soc. Phys. Chim. R.*, t. XXXIII, p. 655.





lavé à l'eau contenant un peu de potasse, puis à l'eau distillée. On sèche l'hydrocarbure sur le chlorure de calcium fondu.

Le cyclohexène est ensuite distillé en présence d'une petite quantité de sodium. La presque totalité passe à 83°-84°. Cette portion constitue le cyclohexène pur. Avec 200<sup>g</sup> de cyclohexanol on recueille ainsi 135<sup>g</sup> de cyclohexène.

*Analyse du cyclohexène.*

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> . |
|-----------------|---------|-----------------------------------------------------|
| C pour 100..... | 87,88   | 87,80                                               |
| H pour 100..... | 12,35   | 12,19                                               |

*Propriétés.* — Le cyclohexène de cette origine s'est montré identique à celui obtenu par action de la potasse alcoolique sur le cyclohexane monochloré. C'est un liquide mobile, incolore, d'odeur agréable, bouillant à 83°-84° sous pression normale, s'oxydant assez rapidement à l'air.

J'indique dès maintenant que les réactions qui vont suivre ont été effectuées avec le cyclohexène du monochlorocyclohexane et avec celui provenant du cyclohexanol. Les produits obtenus se sont montrés identiques.

**ACTION DES ACIDES ORGANIQUES SUR LE CYCLOHEXÈNE.** — Les acides organiques chauffés à haute température avec le cyclohexène donnent, par addition des deux molécules, les éthers du cyclohexanol. Mais, alors qu'avec l'acide formique l'action est rapide, avec les autres acides elle est très lente.

Les acides acétique, benzoïque ne donnent, après 48 heures de chauffe entre 180° et 230°, que de très petites quantités des éthers correspondants, moins d'un trentième des quantités théoriques.

En présence d'une petite quantité d'acide sulfurique la combinaison est complète après 12 à 15 jours de con-



*Benzoate de cyclohexyle.* — Le benzoate de cyclohexyle est un liquide mobile, incolore. Il est identique à celui que je décrirai avec les autres éthers du cyclohexanol.

*Analyse du benzoate de cyclohexyle.*

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> . CO <sup>2</sup> . C <sup>6</sup> H <sup>11</sup> . |
|-----------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C pour 100..... | 76,31   | 76,47                                                                                                 |
| H pour 100..... | 7,79    | 7,84                                                                                                  |

### CHAPITRE III.

#### ACTION DE L'IODE ET DE L'OXYDE DE MERCURE SUR LE CYCLOHEXÈNE EN PRÉSENCE DE DIVERS RÉACTIFS.

*Historique de la réaction.* — L'action de l'iode et de l'oxyde de mercure en présence d'eau sur les composés non saturés est différente suivant les séries auxquelles appartiennent les corps mis en réaction.

M. Lippmann (<sup>1</sup>), qui paraît s'être occupé le premier de cette réaction, avait opéré sur l'amylène. Il obtint ainsi, par fixation des éléments de l'acide hypo-iodeux, une iodhydrine :



M. Bougault, en faisant réagir de même l'iode, l'oxyde de mercure et l'eau sur les dérivés benzéniques à chaîne allylique, constata aussi la formation de l'iodhydrine d'un glycol.

Avec les composés benzéniques à chaîne propénylique,

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 968.



la mono-iodhydrine d'un glycol  $I - C^6H^{10} - OH$ ; en opérant en présence d'un alcool  $R - OH$ , on obtient le dérivé éthéré de l'iodhydrine  $I - C^6H^{10} - OR$ ; en présence d'un anhydride d'acide organique  $R - CO^2H$ , il y a formation de l'éther-sel correspondant à une iodhydrine  $I - C^6H^{10} - OOC - R$ . D'ailleurs, ainsi que je viens de l'exposer, les auteurs qui se sont occupés de ces réactions ont généralement opéré indifféremment soit avec l'oxyde jaune de mercure, soit avec le bichlorure de mercure. En employant le bichlorure au lieu d'oxyde jaune de mercure dans l'action sur le cyclohexène et cela avec ou sans eau, on obtient une chloro-iodhydrine  $I - C^6H^{10} - Cl$ ; l'analogie se poursuit avec le bromure mercurique. Enfin, si, au lieu d'employer les sels mercuriques minéraux, on met en réaction des sels organiques  $R - CO_2 - OHgO - OC - R$ , on obtient des iodhydrines identiques à celles formées par action des anhydrides d'acides et de l'oxyde mercurique.

Les deux Chapitres qui vont suivre seront consacrés à l'étude des différentes réactions que je viens d'esquisser.

#### **Action de l'iode sur le cyclohexène en présence d'oxyde de mercure et d'eau.**

Lorsque à 2<sup>mol</sup> de cyclohexène dissous dans l'éther on ajoute 1<sup>mol</sup> d'eau, 1<sup>mol</sup> d'oxyde jaune de mercure, puis, peu à peu et en agitant, de l'iode, celui-ci disparaît aussitôt. Quand on a employé 4<sup>at</sup> d'halogène, la liqueur ne se décolore plus après une nouvelle addition; un excès d'oxyde jaune ne modifie pas la réaction. Celle-ci donne naissance à la mono-iodhydrine d'un orthocyclohexanediol qu'on prépare dès lors de la façon suivante :

40<sup>g</sup> de cyclohexène sont dissous dans 150<sup>cm³</sup> d'éther exempt d'alcool; on ajoute 7<sup>g</sup> à 8<sup>g</sup> d'eau et 55<sup>g</sup> d'oxyde jaune de mercure, puis, par petites portions, 124<sup>g</sup> d'iode



nant une deuxième molécule d'iodhydrine :



Il y a ainsi fixation de 1<sup>mol</sup> d'acide hypo-iodeux sur 1<sup>mol</sup> de cyclohexène. Les analyses du corps ainsi isolé concordent avec la formule  $\text{OH} - \text{C}^6\text{H}^{10} - \text{I}$ , c'est-à-dire avec la composition de l'éther mono-iodhydrique d'un orthocyclohexanediol :

*Analyse de l'iodhydrine du cyclohexanediol.*

|                     | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>I.C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> .OH. |
|---------------------|---------|----------------------------------------------------------|
| C pour 100 .....    | 31,62   | 31,85                                                    |
| H    »       .....  | 4,90    | 4,86                                                     |
| I     »       ..... | 55,64   | 56,19                                                    |

*Mono-iodhydrine de l'orthocyclohexanediol :*



— L'iodhydrine cristallise en gros prismes orthorhombiques, incolores, inaltérables à la lumière lorsqu'ils sont purs, très stables à la température ordinaire, à peu près inodores. Elle est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans la benzine, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'acétone, le chloroforme. Elle fond à 41°, 5-42° et se sublime dans le vide dès la température ordinaire. Elle se décompose lorsqu'on la chauffe au-dessus de 100° et est entraînée par la vapeur d'eau avec légère décomposition.

Ce composé est un isomère de l'iodhydrine de la quinine (<sup>1</sup>).

**Action de l'iode sur le cyclohexène en présence de l'oxyde de mercure et des alcools.**

Lorsque, dans la réaction précédente, au lieu de se servir d'éther comme solvant, on emploie un alcool tel que

---

(<sup>1</sup>) BAEYER, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXVIII, p. 97.





rait ainsi une molécule d'éther oxyde de  
une molécule d'oxy-iodure de mercure.

l'action effectuée avec l'oxy-iodure du mer-  
curique à celle décrite pour l'iodhydrine;  
le mercure ne pouvant former que ce corps:



des deux réactions hypothétiques suppose  
des molécules égales de mono-iodhydrine et d'éther  
mono-iodhydrine.

allément ainsi?

de la séparation des deux composés ne  
peut trancher la question. Cependant le ren-  
der oxyde de l'iodhydrine dépasse toujours  
celui prévu par les deux équations succes-  
sives d'être formulées dans la seconde hypo-

pourrait-on admettre une explication mixte?  
ière action il se fait une molécule d'éther  
iodhydrine et une molécule d'oxy-iodure de  
ici, instable en présence d'alcool con-  
double suivant l'équation :



formée, étant absorbée dans le grand excès  
interviendrait dans les réactions que pour  
.. On sait d'ailleurs que certains sels mixtes  
se dissociés en présence d'eau ou d'alcool.

la potasse, dont l'emploi a été indiqué à  
la purification de l'éther oxyde, n'a d'autre but  
la mono-iodhydrine en la transformant en  
très volatil. Nous verrons en effet, par la  
l'alcali agit à froid sur la mono-iodhydrine  
naissance à un oxyde d'éthylène de point  
bien inférieur à celui des éthers oxydes

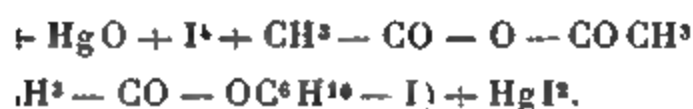


sur le cyclohexène en présence de l'oxyde de mercure et des anhydrides d'acides.

oxyde de mercure réagissent sur le cyclohexène pour donner naissance à un éther iodhydrique et cyclohexanediol 1-2.

La réaction générale est de même allure que celles formulées : 4<sup>at</sup> d'iode, et 1<sup>mol</sup> d'oxyde de mercure réagissent sur 2<sup>mol</sup> de cyclohexène en présence d'un anhydride d'acide pour donner naissance à 2<sup>mol</sup> d'iodure de mercure.

Avec l'anhydride acétique pour exemple, la réaction est :



ent j'ai opéré dans le cas de cet anhydride : le cyclohexène sont dissous dans 100<sup>cm</sup> d'éther et d'alcool; on ajoute 25<sup>g</sup> d'anhydride acétique et d'oxyde de mercure, puis, par petites quantités, l'iodure de mercure pulvérisé, en agitant après chaque addition la réaction est très énergique surtout au début on laisse refroidir. Après addition de la totalité de l'iodure la liqueur étherée est séparée du précipité, puis lavée rapidement avec une solution aqueuse de potassium renfermant un peu de bisulfite de sodium. Après un contact prolongé, l'iodure décomposé est lavé à l'eau. On lave ensuite à plusieurs reprises la solution est séchée sur le chlorure de calcium anhydre; l'éther est ensuite chassé par évaporation. Le corps obtenu est l'éther mono-iodhydrique d'un cyclohexanediol 1-2.

On peut obtenir l'anhydride acétique par d'autres anhydrides d'acides ou des dérivés analogues.

Ces réactions qui donnent naissance à ces éthers se

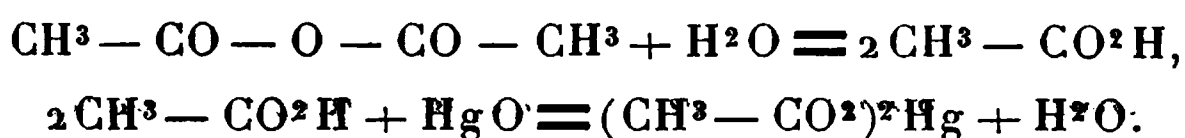


curique interviennent en quantités équimoléculaires, c'est-à-dire dans la proportion qui correspond à la composition du sel mercurique et que, comme je le montrerai dans le Chapitre suivant, les sels mercuriques donnent précisément une réaction identique à celle du mélange anhydride et oxyde de mercure.

Le sel mercurique se forme-t-il donc dans une première action?

Béchamp <sup>(1)</sup> a montré que les oxydes anhydres, et notamment l'oxyde rouge de mercure, sont sans action à froid sur les anhydrides d'acides; d'après cet auteur, l'action ne commence qu'au-dessus de 100°.

Il est à supposer que l'oxyde jaune de mercure desséché à basse température, tel que celui employé dans ces réactions, retient des traces d'eau qui, au contact de l'anhydride acétique, donnent naissance à de l'acide acétique. Celui-ci agit sur l'oxyde de mercure pour former de l'acétate mercurique et de l'eau :



Le cycle recommence..

Cette action serait analogue à celle observée par M. Colson <sup>(2)</sup> sur le mélange anhydride acétique et chaux additionné d'un peu d'acide acétique..

Voici les propriétés des corps obtenus avec les anhydrides acétique, propionique et benzoïque.

*Éther acétique et iodhydrique du cyclohexanediol :*  
 $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{I}$ . — C'est un liquide huileux coloré en jauné, d'odeur et de saveur aromatiques, de densité 1,61 à 0°, se colorant assez rapidement par mise en liberté d'iode, se décomposant à la distillation sous

<sup>(1)</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5<sup>e</sup> série, t. XII, p. 516.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 1062.

L. BRUNEL.

réduite, ne cristallisant pas  
 en, soluble dans l'alcool, l'é

*Dosage de l'iode dans l'acéto*

|                 |         |
|-----------------|---------|
|                 | Trouvé. |
| I pour 100..... | 47,80   |

*propionique et iodhydrique*  
 $\text{H}^3 - \text{CH}^2 - \text{COO} - \text{C}^6\text{H}^{10}$   
 nâtre, d'odeur et de saveur  
 cétique, de densité 1,54 à  
 distiller, ne cristallisant pas  
 u, soluble dans l'alcool, l'éth

*Dosage de l'iode dans la propi*

|                |         |
|----------------|---------|
|                | Trouvé. |
| I pour 100.... | 45,37   |

*benzoïque et iodhydrique*  
 $\text{COO} - \text{C}^6\text{H}^{10} - \text{I}$ . — Cet  
 rent que les précédents, l  
 s 40 pour 100. Après recri  
 éther et d'alcool, il se prése  
 s, inodores. Il est soluble  
 ans l'alcool ordinaire, insolu

*Dosage de l'iode dans la benzo*

|               |         |
|---------------|---------|
|               | Trouvé. |
| pour 100..... | 38,10   |

---

## CHAPITRE IV.

### ACTION DE L'IODE ET DES SELS DE MERCURE SUR LE CYCLOHEXÈNE.

#### 1. — Action des sels mercuriques à acides organiques.

J'ai exposé, dans le Chapitre précédent, que l'action du mélange anhydride d'acide et oxyde jaune de mercure pouvait être ramenée à l'action du sel correspondant. L'expérience vérifie cette prévision. Les résultats obtenus sont identiques. Il est toutefois nécessaire d'opérer un peu différemment; le sel de mercure et l'iode sont introduits par petites portions dans la solution étherée de cyclohexène. On commence par mettre une petite quantité de sel de mercure dans le liquide et l'on ajoute l'iode par fractions en agitant; lorsque la liqueur ne se décolore plus, on ajoute une nouvelle quantité de sel de mercure et ainsi jusqu'à addition totale du sel mercurique et de l'iode.

De cette façon, la réaction est plus régulière. De petites quantités d'alcool dans la solution étherée ne pouvant donner naissance à des réactions secondaires, sont sans importance.

Outre les éthers déjà décrits, j'ai essayé de préparer, au moyen de leurs sels de mercure, d'autres composés, notamment les éthers tartriques neutre et acide, mais l'insolubilité du tartrate mercurique dans les solvants employés, éther, alcool, eau, a empêché toute réaction de s'opérer.

#### 2. — Action des sels haloïdes de mercure.

Comme suite à cette étude, j'ai fait réagir après les sels organiques de mercure les sels haloïdes mercuriques : le





tifie l'hypothèse formulée par M. Wijs (1) de la formation intermédiaire de ce corps dans la préparation de certains iodhydrines.

*Chloro-iodocyclohexane-1-2* :  $\text{I} - \text{C}^6\text{H}^{10} - \text{Cl}$ . — Obtenu par l'un des deux procédés décrits, le chloro-iodocyclohexane est un liquide huileux, presque incolore lorsqu'il vient d'être préparé, mais prenant bientôt une coloration rouge; son odeur est camphrée; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool; sa densité est 1,760 à 14°. Il est très rapidement entraîné par la vapeur d'eau avec légère décomposition. Il ne peut être distillé à la pression ordinaire, mais il bout sans décomposition à 117°-118° sous 14<sup>mm</sup> :

*Analyse du chloro-iodo-cyclohexane.*

|                       | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$\text{I} \cdot \text{C}^6\text{H}^{10} \cdot \text{Cl}$ . |
|-----------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Cl pour 100.....      | 51,72   | 51,94                                                                         |
| I   "           ..... | 14,33   | 14,51                                                                         |

*Bromo-iodocyclohexane-1-2* :  $\text{I} - \text{C}^6\text{H}^{10} - \text{Br}$ . — En faisant réagir de même le bromure mercurique et l'iode sur le cyclohexène en solution étherée, il se forme une bromo-iodhydrine d'un cyclohexanediol.

C'est un liquide huileux, coloré légèrement en rose, d'odeur camphrée analogue à celle du dérivé chloré, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Il a une densité de 2,07 à 0°. Il distille à 134°-135° sous 28<sup>mm</sup> avec décomposition.

*Analyse du bromo-iodo-cyclohexane.*

|                  | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$\text{Br} \cdot \text{C}^6\text{H}^{10} \cdot \text{I}$ . |
|------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Br pour 100..... | 27,20   | 27,68                                                                         |
| I pour 100.....  | 43,46   | 43,94                                                                         |

(1) *Zeits. für angew. Chem.*, t. XI, p. 291.



nettement et donne des éthers bien définis. Il était donc permis de prévoir l'existence d'un deuxième glycol ortho substitué et de s'attendre à le trouver par saponification de certains des éthers iodhydriques précédemment décrits.

En fait, nous verrons que ces éthers sont des dérivés soit de l'orthonaphtène glycol, soit du glycol stéréo-isomère prévu.

Dans une publication préliminaire à l'Académie des Sciences (<sup>1</sup>), j'ai désigné l'orthonaphtène glycol par la lettre  $\alpha$  et le glycol que j'ai isolé par la lettre  $\beta$ . J'exposerai plus loin les raisons qui me font considérer le glycol de Markownikoff comme étant le dérivé trans et son isomère le  $\beta$ -orthocyclohexanediol, comme le dérivé cis. Je me servirai dès à présent de ces désignations, l'orthonaphtène glycol étant le *trans orthocyclohexanediol*, le  $\beta$ -orthocyclohexanediol étant le *cis orthocyclohexanediol*.

Les éthers iodhydriques obtenus dans les deux premières réactions : iodhydrine



et éthers-oxydes de cette iodhydrine



sont des dérivés du cis cyclohexanediol-1.2 ; les composés obtenus par action des anhydrides d'acides ou des sels mercuriques minéraux et organiques sont des dérivés trans. Je commencerai l'étude par les dérivés de la première série.

J'ai fait réagir sur l'iodhydrine du cis orthocyclohexanediol l'hydrogène naissant, la potasse, la chaux, l'oxyde

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 385.



## 2. — Action des agents de saponification sur l'iodhydrine du cis cyclohexanediol-1.2.

Les alcalis ou l'oxyde d'argent réagissent sur la mono-iodhydrine du cis cyclohexanediol-1.2 de façon différente suivant les circonstances de la réaction :

La potasse aqueuse agissant à chaud sur l'iodhydrine donne surtout naissance au glycol correspondant : le cis orthocyclohexanediol.

De même, l'oxyde d'argent réagit à froid sur une solution alcoolique de l'iodhydrine en fournissant le même composé en petite proportion et en plus forte quantité l'éther-oxyde interne correspondant à ce glycol.

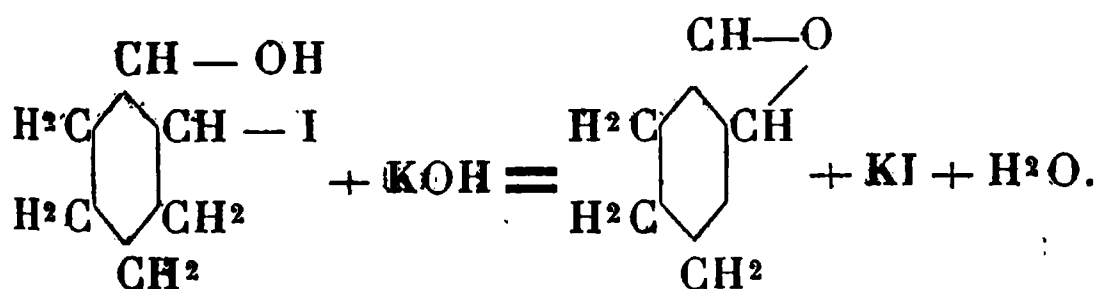
La potasse fondue et pulvérisée ou l'oxyde d'argent agissent sur la solution étherée d'iodhydrine en donnant exclusivement l'éther-oxyde interne signalé.

Celui-ci étant le terme de passage de la préparation du cis cyclohexanediol 1-2, nous étudierons d'abord la préparation de cet éther.

### A. — OXYDE D'ÉTHYLÈNE DU CIS ORTHOCYCLOHEXANEDIOL.

L'éther-oxyde interne du cis orthocyclohexanediol se prépare par l'action des alcalis sur la mono-iodhydrine correspondante.

La réaction productrice est semblable à celle qui donne naissance à l'oxyde d'éthylène du glycol proprement dit à partir de l'éther monochlorhydrique de cet alcool.



*Préparation.* — Pour effectuer cette réaction, il suffit



L'analyse donne des résultats conformes à la formule  $C^6H^{10}O$  :

*Analyse de l'éther interne du cis cyclohexanediol 1.2.*

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour $C^6H^{10}O$ . |
|-----------------|---------|--------------------------------|
| C pour 100..... | 73,11   | 73,46                          |
| H pour 100..... | 10,43   | 10,20                          |

La densité de vapeur prise par la méthode de Meyer dans la vapeur d'aniline a été trouvée égale à 3,36. La densité calculée d'après la formule est 3,40.

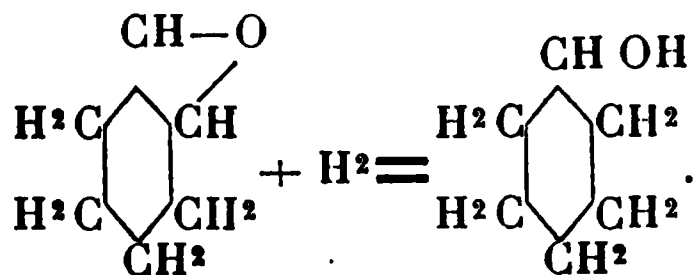
C'est un isomère du cyclohexanone et du tétrahydrophénol de M. Baeyer (*loc. cit.*). Il est à remarquer que suivant la règle générale il bout notablement plus bas que le premier de ces deux isomères. Ses réactions sont très voisines de celles de l'oxyde d'éthylène de Wurtz.

J'examinerai successivement l'action sur cet éther de l'hydrogène, de l'eau, du sulfite acide de sodium, de l'ammoniac, des amines, des acides organiques, de l'acide cyanhydrique.

*a. — Action de l'hydrogène.*

L'action de l'amalgame de sodium à froid sur la solution hydroalcoolique d'éther-oxyde du cis glycol, celle du sodium sur la solution alcoolique bouillante ne m'ont fourni aucun résultat satisfaisant.

Au contraire, en employant la méthode d'hydrogénation de MM. Sabatier et Senderens, c'est-à-dire en faisant passer l'éther interne aromatique en présence d'un excès d'hydrogène sur du nickel réduit chauffé à  $160^{\circ}$ , j'ai obtenu par fixation de  $2H$  le cyclohexanol avec un rendement très voisin de la théorie.







éthérification directe; ils ont, en outre, été obtenus par hydrogénation catalytique en présence du nickel réduit, des éthers correspondants du phénol : l'anisol et le phénétol.

1° L'action des iodures alcooliques sur le cyclohexanol sodé donne des résultats médiocres par suite de la difficile transformation de la totalité du cyclohexanol en dérivé sodé. On arrive cependant à produire ce dernier en faisant à plusieurs reprises le vide dans le vase où le sodium réagit sur le cyclohexanol de façon à chasser l'hydrogène adhérent au métal, et aussi en diluant le cyclohexanol par un grand volume d'éther et divisant le sodium en poussière fine au moyen de toluène chaud. Il suffit d'ajouter ensuite au cyclohexanol sodé la quantité théorique d'iodure alcoolique et de refroidir, s'il est nécessaire, le ballon où se fait la préparation. Le produit de la réaction est lavé et fractionné par distillation.

2° L'hydrogénation des éthers oxydes phénoliques en présence du nickel réduit donne de meilleurs résultats. L'opération est identiquement conduite comme pour l'hydrogénation du phénol, mais la réaction est beaucoup plus lente. On laisse couler par l'ampoule 3<sup>e</sup> ou 4<sup>e</sup> d'éther oxyde phénolique à l'heure, l'hydrogène passant à 130<sup>cm</sup> à la minute. Si on laisse écouler une quantité supérieure de l'éther phénolique, une partie se trouve inaltérée dans le produit recueilli. Dans cette action une petite quantité de carbure saturé, méthane ou éthane, provenant de la réduction de l'alcool qui éthérifie le phénol, prend naissance.

L'éther oxyde est purifié par distillation fractionnée.

*Éther méthylique du cyclohexanol* :  $C^6H^{11} - OCH^3$ .

— L'oxyde de méthyle et de cyclohexyle est un liquide incolore, très mobile, d'odeur forte non désagréable, incristallisable à  $-10^{\circ}$ , de densité 0,902 à  $0^{\circ}$ , bouillant à  $135^{\circ},5$  sous la pression normale. Il est à peu près inso-



et de l'acide, renfermant un excès de ce dernier, est laissé 24 heures en contact. On distille ensuite doucement. L'éther, qui passe au-dessus de  $161^{\circ}$ , est lavé avec un peu d'eau pour séparer le cyclohexanol plus soluble; on sèche et l'on distille :

*Analyse du formiate de cyclohexyle.*

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$\text{H} \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^{11}$ . |
|-----------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------|
| C pour 100..... | 65,43   | 65,62                                                                           |
| H pour 100..... | 9,54    | 9,37                                                                            |

L'éther ainsi obtenu est identique à celui préparé par l'action de l'acide formique sur le cyclohexène ainsi que je l'ai indiqué au début de ce Mémoire.

C'est un liquide incolore, très mobile, à odeur agréable, ne cristallisant pas à  $0^{\circ}$ , de densité 1,010 à  $0^{\circ}$ , bouillant à  $162^{\circ},5$  sous la pression normale. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'acide formique, l'acide acétique.

*Éther benzoïque du cyclohexanol :*



— Cet éther s'obtient par action du chlorure de benzoyle sur le cyclohexanol en présence de pyridine. Le mélange est tiédi pendant quelques minutes, puis versé dans l'acide chlorhydrique dilué. On lave ensuite l'éther brut à l'eau à plusieurs reprises puis avec une solution de soude diluée; après un nouveau lavage à l'eau, on le dessèche et on le purifie par distillation sous pression réduite.

Le benzoate de cyclohexyle ainsi obtenu est identique à celui préparé par l'action de l'acide benzoïque sur le cyclohexène.

C'est un liquide assez mobile, incolore, inodore, de densité 1,068 à  $0^{\circ}$ , ne cristallisant pas à  $-10^{\circ}$ , bouillant à  $192^{\circ}$ - $193^{\circ}$  sous une pression de  $61^{\text{mm}}$ . Cet éther est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.



*Analyse du succinate acide de cyclohexyle.*

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$\text{CO}^2\text{H} \cdot \text{C}^6\text{H}^{11} \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^{11}$ . |
|-----------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C pour 100..... | 59,77   | 60,00                                                                                                                    |
| H pour 100..... | 8,22    | 8,00                                                                                                                     |

Le succinate acide de cyclohexyle se présente en cristaux incolores, sans odeur, fusibles à 44°. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout dans les lessives alcalines diluées en formant le sel correspondant.

*Éther succinique neutre du cyclohexanol:*

— J'ai préparé cet éther par action du chlorure de succinyle sur le cyclohexanol en présence de pyridine.

7<sup>g</sup> de chlorure de succinyle, 10<sup>g</sup> de cyclohexanol et 9<sup>g</sup> de pyridine sont mélangés et chauffés quelque temps au bain-marie. Après refroidissement, le produit est lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau, puis à la potasse diluée et à l'eau.

*Analyse du succinate neutre de cyclohexyle.*

|                | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^6\text{H}^{11} \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^{11} \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^{11}$ . |
|----------------|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C pour 100.... | 68,19   | 68,08                                                                                                                                          |
| H pour 100.... | 9,28    | 9,21                                                                                                                                           |

On obtient ainsi un liquide sirupeux, incolore, inodore, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

Je n'ai pu l'amener à cristallisation.

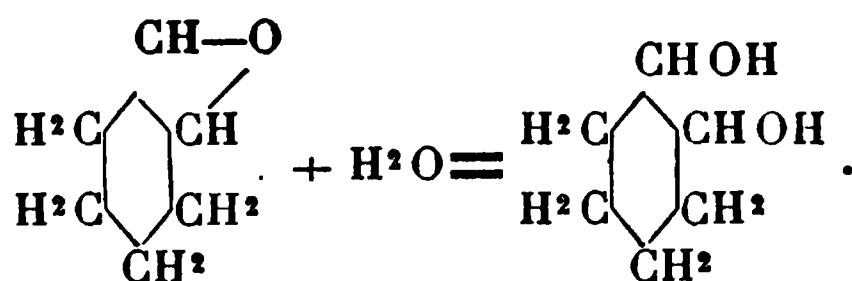
*Éther phtalique acide du cyclohexanol:*

— La préparation de cet éther acide a été réalisée par les deux méthodes employées pour l'éther succinique acide.



*b.* — Action de l'eau.

L'action de l'eau sur l'éther oxyde hydroaromatique fournit le glycol correspondant ou cis orthocyclohexane-diol



Lorsqu'on met en contact à froid l'éther oxyde et l'eau, l'hydratation se fait très lentement; il m'a fallu plusieurs semaines pour obtenir une réaction complète entre 1<sup>g</sup> d'éther oxyde interne et un petit excès d'eau, environ 0,30.

Vers 80° l'hydratation commence à s'opérer avec rapidité. A 110°-115° elle est très rapide; elle fournit immédiatement le corps pur. La facilité avec laquelle elle s'effectue justifie la formule donnée plus haut à l'éther hydroaromatique. Elle est en effet caractéristique d'un ortho dérivé.

CIS ORTHOCYCLOHEXANEDIOL. — Pour préparer le cis cyclohexanediol-1.2 divers procédés peuvent être suivis selon que l'on emploie l'iodhydrine ou l'éther oxyde hydroaromatique.

Dans ce dernier cas, il suffit de chauffer cet éther avec un excès d'eau en tubes scellés aux environs de 115° pendant 2 heures, de concentrer ensuite la liqueur par distillation et d'achever la dessiccation sous une cloche en présence d'acide sulfurique.

Mais il n'est pas nécessaire d'isoler en nature l'oxyde interne. Le glycol peut être préparé directement à partir de l'iodhydrine; différents procédés ont été mis en œuvre. Ils ont donné des rendements très différents.

1° Le contact prolongé de l'iodhydrine avec une solution aqueuse bouillante de carbonate de potassium dans





drine, souillé de petites quantités de matières colorantes, est purifié par ébullition de sa solution alcoolique en présence d'un peu de charbon animal.

Pour obtenir le *cis* cyclohexanediol 1-2 en belles tables, on le laisse cristalliser par évaporation lente de sa solution dans l'alcool, additionnée de son volume de benzène.

J'ai cherché si, au cours de la saponification de l'iodhydrine ou de l'hydratation de l'éther oxyde, il ne se formerait pas de corps analogues à ceux obtenus par Wurtz (<sup>1</sup>), résultant de l'union avec fixation d'eau de deux ou plusieurs molécules, si par exemple on n'obtiendrait pas un composé  $\text{OH} - \text{C}^6\text{H}^{10} - \text{O} - \text{C}^6\text{H}^{10} - \text{OH}$ . Dans ce but, j'ai fait varier les proportions relatives d'eau et d'éther du glycol en présence. Le résultat a toujours été négatif. Je n'ai obtenu que du cyclohexanediol avec de très petites quantités de pimélone, suivant une réaction de transposition des oxydes d'éthylène bien connue.

*Analyse du cis orthocyclohexanediol.*

|                  | Trouvé. |       | Calculé<br>pour<br>$\text{OH} \cdot \text{C}^6\text{H}^{10} \cdot \text{OH}$ . |
|------------------|---------|-------|--------------------------------------------------------------------------------|
|                  | I.      | II.   |                                                                                |
| C pour 100. .... | 61,66   | 61,69 | 62,06                                                                          |
| H pour 100. .... | 10,49   | 10,49 | 10,34                                                                          |

Le *cis* cyclohexanediol 1-2 est un corps incolore, inodore, de saveur légèrement sucrée, puis amère, donnant de beaux cristaux orthorhombiques en tables.

Voici les déterminations de ces cristaux, que je dois à l'obligeance de M. Wyruboff :

Faces observées :  $p(001)$ ;  $e^1(011)$ ;  $b^{\frac{1}{2}}(111)$ ;  $b^{\frac{1}{4}}(221)$ .

Clivage parfait suivant la base : 0,94235 : 1 : 1,1370.

(<sup>1</sup>) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LXIX, p. 330.



*Analyse du diacétate du cis cyclohexanediol.*

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O <sup>4</sup> . |
|-----------------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| C pour 100..... | 59,81   | 60                                                                  |
| H pour 100..... | 8,22    | 8                                                                   |

*Éther dibenzoïque* C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>CO<sup>2</sup>—C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>—CO<sup>2</sup>—C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.

— Le chlorure de benzoyle réagit à chaud sur le cis glycol en donnant un dibenzoate. Celui-ci est purifié par traitement à la soude diluée, puis, après essorage, recristallisé dans l'alcool.

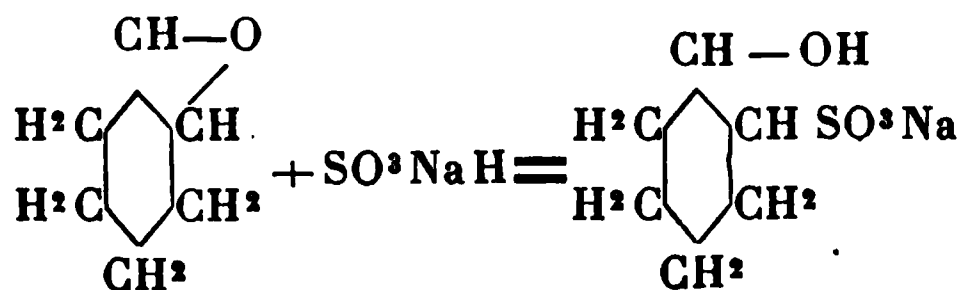
C'est un composé incolore, inodore, cristallisant en prismes très déliés. Il est insoluble dans l'eau, médiocrement soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther. Il fond à 93°, 5.

*Analyse de l'éther dibenzoïque.*

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>(C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> .CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> . |
|-----------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C pour 100..... | 74,12   | 74,07                                                                                                              |
| H pour 100..... | 6,26    | 6,17                                                                                                               |

**c. Action du bisulfite de sodium.**

Lorsqu'on met en contact à froid une solution de sulfite acide de sodium et l'oxyde du cyclohexanediol 1-2 et qu'on agite vivement, le mélange ne tarde pas à se garnir de petites écailles brillantes dont la quantité s'accroît avec le temps; il s'est formé ainsi, suivant une réaction analogue à celle obtenue avec l'oxyde d'éthylène du glycol ordinaire, un cis orthocyclohexanolsulfonate de sodium :





*Analyse du cyclohexanolsulfonate de sodium.*

|                                       |  | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$\text{OH.C}^6\text{H}^{10}.\text{SO}^3\text{Na} + \text{H}^1\text{O}.$ |
|---------------------------------------|--|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{H}^2\text{O}$ pour 100 . . . . |  | 8,06    | 8,18<br>sel anhydre                                                                        |
| Na       »       . . . .              |  | 11,22   | 11,38                                                                                      |
| S         »       . . . .             |  | 15,72   | 15,84                                                                                      |

La solution de cyclohexanolsulfonate de sodium ne précipite pas les solutions aqueuses saturées de sels métalliques, notamment le nitrate de calcium, le chlorure de manganèse, l'azotate de plomb, le bichlorure de mercure, le sulfate de cuivre.

J'ai essayé d'isoler l'acide sulfonique du sel de sodium. Pour cela, j'ai traité le sel par l'acide sulfurique au demi employé en excès et j'ai précipité la liqueur résultante par un grand volume d'alcool. Le sulfate de sodium a été ainsi séparé. Après évaporation spontanée de l'alcool, la liqueur acide résiduelle renfermant l'acide sulfonique et un peu d'acide sulfurique a été traitée par le carbonate de plomb en excès pour éliminer l'acide sulfurique. Le magma a été repris à l'eau et la liqueur résultante filtrée. Dans la solution d'oxysulfonate de plomb ainsi obtenue, j'ai fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Tout le plomb est précipité. J'ai obtenu une solution acide ne précipitant pas par les sels de plomb ou de baryum, formée vraisemblablement par l'acide cyclohexanolsulfonique en solution aqueuse étendue  $\text{OH} - \text{C}^6\text{H}^{10} - \text{SO}^3\text{H}$ .

Je n'ai pu isoler l'acide de sa solution. Celle-ci, concentrée au bain-marie, abandonne bientôt un dépôt charbonneux provenant de la décomposition profonde de l'acide organique. Dans le vide sulfurique, la liqueur se charge rapidement d'acide sulfurique par destruction de l'acide oxysulfonique. La liqueur étendue précipite alors abondamment par les sels de baryum et de plomb. Je n'ai



L'ammoniac en solution alcoolique transforme très lentement, à la température ordinaire, la cis mono-iodhydrine en orthoaminocyclohexanol, et, pour une petite quantité, en dioxycyclohexylamines.

CIS AMINOCYCLOHEXANOL 1-2 :  $\text{OH} - \text{C}^6\text{H}^{10} - \text{NH}^2$ . — Pour préparer l'orthoaminocyclohexanol, on enferme 5<sup>cm³</sup> d'oxyde hydroaromatique  $\text{C}^6\text{H}^{10} = \text{O}$  et 25<sup>cm³</sup> d'une solution aqueuse d'ammoniac de densité 0,920 dans un tube que l'on chauffe à 110°-115° pendant 2 heures.

Les contenus réunis de plusieurs tubes semblables sont fractionnés par distillation. L'amine primaire distille entre 215° et 230°, en un liquide huileux qui se prend bientôt en une masse cristalline. Il reste dans le ballon une petite quantité d'amines secondaires. L'amine primaire est purifiée par distillation dans un courant d'hydrogène et mise à dessécher sous une cloche en présence de potasse.

L'orthoaminocyclohexanol ainsi obtenu est une masse cristalline incolore, à odeur faible de pipéridine, inaltérable à la lumière, soluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques. Il fond à 66°, bout à 219° à la pression normale sans altération, est très hygroscopique et fixe avec avidité le gaz carbonique de l'air.

Il résiste à l'action de l'acide chromique en solution acétique à froid ou au bain-marie.

L'analyse donne les résultats suivants :

*Analyse de l'aminocyclohexanol.*

|                    | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$\text{OH.C}^6\text{H}^{10}.\text{NH}^2$ . |
|--------------------|---------|---------------------------------------------------------------|
| C pour 100.....    | 62,29   | 62,60                                                         |
| H    »       ..... | 11,21   | 11,30                                                         |
| N    »       ..... | 12,23   | 12,17                                                         |

Le cis aminocyclohexanol 1-2 donne, avec les acides, des sels bien cristallisés.





La *cis*, dioxycyclohexylamine se présente sous forme de paillettes brillantes, incolores, inodores, fusibles à 153°, très peu solubles dans l'eau, légèrement plus solubles dans l'alcool, insolubles dans le benzène.

*Analyse de la cis, dioxycyclohexylamine.*

|                   | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>(OH.C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> ) <sup>2</sup> :NH. |
|-------------------|---------|---------------------------------------------------------------------------|
| C pour 100.....   | 67,67   | 67,60                                                                     |
| H   »       ..... | 11,05   | 10,79                                                                     |
| N   »       ..... | 6,33    | 6,57                                                                      |

Cette amine donne avec les acides des sels définis.

Le chlorhydrate (OH — C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>)<sup>2</sup> = NH, HCl cristallise en petites aiguilles anhydres et incolores, solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool. Il fond à 264° en se décomposant brusquement.

*Dosage du chlore dans le chlorhydrate de dioxycyclohexylamine.*

|                 | Trouvé. | Calculé.<br>pour<br>(OH.C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> ) <sup>2</sup> :NH, HCl. |
|-----------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Cl pour 100.... | 13,97   | 14,22                                                                           |

La nitrosamine (OH = C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>)<sup>2</sup> = N — NO, obtenue par action de l'azotite de sodium sur le chlorhydrate, cristallise en gros prismes blanc jaunâtre, fusibles à 148°; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

*Dosage de l'azote dans la nitrosamine.*

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>(OH.C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> ) <sup>2</sup> :N.NO. |
|-----------------|---------|-----------------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 11,51   | 11,57                                                                       |

**Cis<sub>2</sub> DIOXYCYCLOHEXYLAMINE.** — Cette amine est retirée des eaux mères alcooliques après séparation de l'amine isomère. Pour l'isoler, on évapore la solution

1 L. B.

polique, et l'on reprend l  
t qui la dissout et l'aban  
la cis, dioxycyclohexyla  
lores, se colorant légèr  
e est sans odeur. Elle for  
is l'eau que son isomèr  
able dans le benzène bou

*Analyse de la cis, d*

C pour 100.....  
H pour 100.....  
N pour 100.....

la cis, dioxycyclohexyla  
des. Le chlorhydrate,  
92°, puis se solidifie pou  
ant brusquement à 264  
tion en son isomère. Il  
ez soluble dans l'alcool;  
t une séparation facile de  
te de la cis, amine éta  
s peu soluble dans le mê

*Dosage du chlore  
de cis, dioxyc*

Tr  
Cl pour 100..... 1

la nitrosamine, (OH —  
celle décrite précédem  
cédé, cristallise en petit  
71°. Elle est insoluble da  
le benzène.

*Dosage de l'azote dans la nitrosamine.*

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>(OH.C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> ) <sup>2</sup> :N.NO. |
|-----------------|---------|-----------------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 11,86   | 11,57                                                                       |

L'isomérisie de ces deux alcools amines secondaires est vraisemblablement d'ordre stéréochimique.

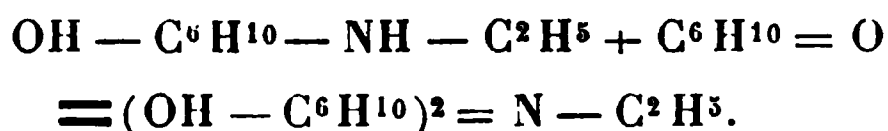
*e. — Action des amines.*

Comme complément à l'étude de l'action de l'ammoniac sur l'éther oxyde interne du cis orthocyclohexanediol, j'ai étudié l'action des amines des séries grasse et aromatique.

**ACTION DE L'ÉTHYLAMINE.** — En opérant comme je l'ai indiqué précédemment, c'est-à-dire en chauffant en vase clos à 110° pendant 2 heures, une solution alcoolique concentrée d'éthylamine et d'oxyde de cyclohexanediol 1-2, il se forme une amine secondaire suivant la réaction



Pour cette réaction, les proportions à mettre en œuvre sont un peu différentes de celles indiquées par l'équation; comme dans le cas de l'ammoniac, il est utile d'introduire dans le mélange un excès d'éthylamine, soit 1<sup>mol</sup>,5 pour 1<sup>mol</sup> de l'éther oxyde. Le rendement en amine secondaire est alors à peu près quantitatif. Si l'on diminue la proportion d'éthylamine, on obtient, en outre, une amine tertiaire formée dans une deuxième réaction



*Éthyloxycyclohexylamine* OH—C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>—NH—C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>.

— Pour préparer cette amine, on chauffe en tubes scellés

endant 2 h  
 cis-1-2-cy  
 en soluti  
 ensuite fr  
 sse entre  
 ax qui cri  
 .  
 cyclohexyl  
 res à odel  
 e et se co  
 ° et bout  
 ale.

te l'azote di

ur 100.....

cyclohexyl

drate crist  
 entes, fusi

*Analys*

.....

vcyclohex

(OH — C

arer cette  
 e de 2<sup>mol</sup>

Le render  
 que précé  
 3<sup>o</sup>.

e et 20<sup>g</sup> d'oxyde d'éthylène sont dissous. Le mélange introduit dans des tubes est chauffé 8 heures à 130°.

est séparée par distillation fractionnée, par recristallisation dans l'éther acétaldioxycyclohexylamine cristallise en cristaux incolores, inodores, insolubles dans l'alcool et dans l'éther acétique.

et bout à 352° à la pression ordinaire.

et dans l'éthyldioxycyclohexylamine,

|       | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>(OH.C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> ) <sup>2</sup> ; N.C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> . |
|-------|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ..... | 5,91    | 5,81                                                                                                     |

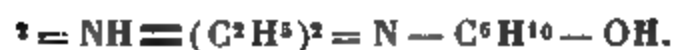
acide chlorhydrique, un chlorhydrate incolore, solubles dans l'eau et l'alcool, et fondus, fusibles à 162°-163°.

analyse du chlorhydrate.

|    | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>(OH.C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> ) <sup>2</sup> ; N.C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> , HCl. |
|----|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| .. | 12,62   | 12,79                                                                                                         |

suivre la réaction de façon à obtenir un quaternaire, ainsi que cela avait été tenté avec l'éthylène, mais sans succès.

ETHYLAMINE. — En remplaçant dans les conditions restant identiques, on obtient le quaternaire



Ette réaction, on chauffe molécules mélangées en solution alcoolique pendant 30°. La réaction s'effectue, en effet,

L. BRUNEL.

lenteur. Celle-ci achevée, l'amine est isolée et purifiée par distillation, en recueillant la portion qui passe à 230°, sous pression normale.

*diéthylloxycyclohexylamine*



La diéthylloxycyclohexylamine ainsi préparée est un liquide huileux, très mobile, doué d'une odeur faible, mais lorsqu'il est fraîchement préparé, jaunissant légèrement.

Cette amine bout à 230° sous la pression normale.

*Dosage de l'azote dans la diéthylloxycyclohexylamine.*

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>3</sup> : N.C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> .OH. |
|-----------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 8,15    | 8,18                                                                                                     |

Neutralisée par l'acide chlorhydrique en solution alcoolique elle fournit un chlorhydrate cristallisé en aiguilles fines, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

Fond à 168°.

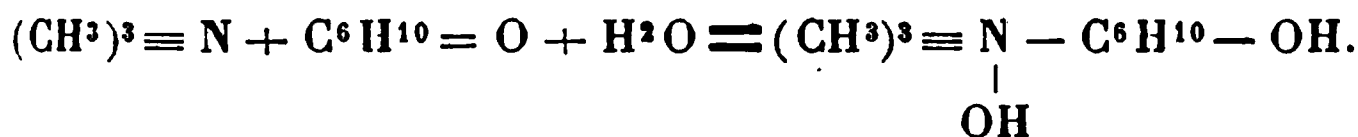
*Dosage du chlore dans le chlorhydrate.*

|                  | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>3</sup> : N.C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> .OH, HCl |
|------------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cl pour 100..... | 16,94   | 17,10                                                                                                        |

En faisant agir en présence d'eau cette amine tertiaire avec l'éther oxyde hydroaromatique à haute température, on n'a pas obtenu d'hydrate d'ammonium. Wurtz, au contraire, en faisant agir l'oxyde d'éthylène, la triméthylamine et l'eau, avait obtenu ainsi la choline.

REMARQUE SUR LA TRIMÉTHYLAMINE. — J'ai pensé que cette réaction de condensation pouvait tenir au groupement hydro-

aromatique déjà existant dans la molécule d'amine. J'ai fait agir la triméthylamine en solution aqueuse sur l'éther oxyde interne du cyclohexanediol 1-2 pendant plusieurs heures, espérant ainsi obtenir un hydrate d'ammonium suivant la réaction

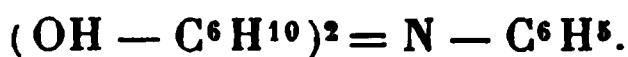


Il ne s'est formé que du cis orthocyclohexanediol.

ACTION DE LA PHÉNYLAMINE. — L'aniline réagit sur l'oxyde d'éthylène hydrobenzénique pour donner naissance à une amine secondaire



Quelles que soient les proportions des deux corps en présence, la température de la réaction et le temps de chauffe, on obtient seulement l'amine secondaire; l'action ne va pas jusqu'à la formation du composé



### *Phényloxy cyclohexylamine*



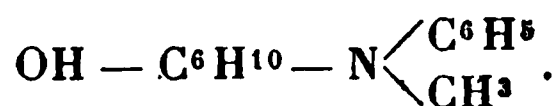
— Pour préparer la phényloxy cyclohexylamine on chauffe pendant quelques heures molécules égales d'aniline et d'éther oxyde interne en solution alcoolique à 120°-130°. Le composé obtenu, difficilement cristallisable, est purifié par distillation sous pression réduite.

La phényloxy cyclohexylamine ainsi préparée se présente en masses cristallines peu colorées, inodores. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène.

Elle fond à 58°, bout vers 210° sous 46<sup>mm</sup> et à 327° sous la pression ordinaire, en se colorant légèrement. Lors-





*Méthylphényloxy cyclohexylamine*

— La méthylphényloxy cyclohexylamine est un liquide huileux peu odorant, sensiblement incolore, bouillant à 192° sous 28<sup>mm</sup>-30<sup>mm</sup>, à 202° sous 40<sup>mm</sup> et à 329° sous 767<sup>mm</sup>.

*Dosage de l'azote dans la méthylphényloxy cyclohexylamine.*

|                   | Calculé                                                                                  |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
|                   | pour                                                                                     |
| Trouvé.           | OH.C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> .N : C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ). |
| N pour 100.. 6,93 | 6,82                                                                                     |

Traitée par l'acide chlorhydrique en solution aqueuse ou alcoolique, cette amine fournit, après évaporation du solvant, une combinaison gommeuse que je n'ai pu faire cristalliser.

De l'action de l'ammoniac et des amines sur l'oxyde d'éthylène du cis orthocyclohexanediol, il ressort plusieurs conséquences :

1° Il ne m'a pas été possible de préparer d'hydrates d'ammonium quaternaires.

2° Je ne suis arrivé à la fonction amine tertiaire que dans quelques cas très nets : avec les amines grasses, éthylamine, diéthylamine ; avec une amine mixte, la méthylphénylamine. Les amines secondaires qui ne rentrent pas dans ce cas n'ont pu réagir sur l'oxyde d'éthylène, et il est à remarquer que ces amines étaient formées, soit par deux groupes hydroaromatiques, comme dans le cas des dioxycyclohexylamines isomères, soit par un groupe aromatique et un groupe hydroaromatique, ce qui est le cas de la phényloxy cyclohexylamine, soit enfin par deux groupes aromatiques, comme avec la diphenylamine.

Il y a donc ici un parallélisme assez étroit entre la série

hydroaromatique et la série aromatique fournissent avec difficulté des amines les réactions décrites, les groupements comportent de même façon.

D'ailleurs, récemment, MM. Sabatier hydrogénant l'aniline, ont obtenu, à côté de l'aniline, par une réaction secondaire, une amine (1)



Mais cette réaction ne s'est pas produite pour la formation de la tricyclohexylamine par la même action catalytique

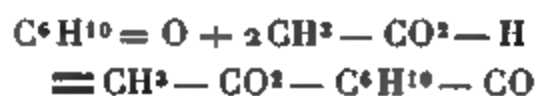


D'autres propriétés, communes aux deux séries, ont été étudiées. J'y reviendrai en temps et lieu.

#### f. Action des acides organiques

L'oxyde d'éthylène hydrobenzénique réagit avec les acides organiques en vases clos, donne des éthers correspondants du cyclohexane par suite d'une action secondaire, il se forme des éthers sels éthers oxydes résultant de la condensation des molécules hydroaromatiques par les fonctions oxygénées. Cette réaction générale a été signalée par Wurtz dans le cas de l'éthérification de l'oxyde d'éthylène (2).

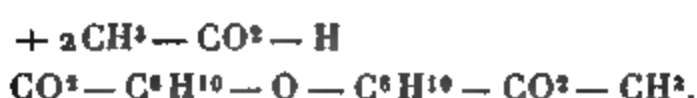
Nous aurons avec l'acide acétique, par exemple, l'action principale



(1) *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 437.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. 40, p. 337.

n secondaire



le réaction porte d'ailleurs sur une très  
de matière. Elle paraît se continuer avec  
rs molécules d'éther oxyde interne.

que obtenu dans la première réaction est  
ui préparé au moyen du cis cyclohexane  
l'anhydride acétique; c'est un liquide  
nt à 253°.



tites quantités, est un sirop épais bouillant  
normale à 332°-333°. Les portions supé-  
rérieures à être séparées en composés définis.

soïque réagit de même sur l'éther oxyde  
re, en donnant un composé sirupeux très  
l'ai pu tirer seulement une petite quantité  
lu cis cyclohexanediol 1-2 fusible à 93°, 5.

#### Action de l'acide cyanhydrique.

faire réagir l'acide cyanhydrique anhydre  
erne du cis cyclohexanediol, afin d'obtenir  
e alcool, le nitrile hexahydrosalicylique,  
vait été fait par Erlenmeyer avec l'oxyde  
lycol éthylénique (1)



ature ordinaire, à 70°, à 130°, je n'ai pu  
réaction d'addition. Sous l'action de la  
cyanhydrique se modifie en donnant des

---

.. CXCI, p. 273.

luits bruns comme à l'ordinaire altéré.

J'ai alors essayé, mais sans plus sur l'oxyde interne l'acide cyanique, et cela l'éther en solution alcoolique à reflux et chauffé au bain-marie de potassium pur, puis avec de l'acide tartrique. L'acide cyanique : aucune quantité n'a été fixée. J'ai enfin tenté la réaction en présence d'ammoniac ou de potasse, qui n'a rien donné. L'acide cyanique, comme dans la condensation des aldéhydes, donne de bons résultats, mais n'a pas été modifié.

— **Action des sels d'argent sur le cyclohexanediole**

J'ai pensé, en faisant réagir les sels d'iodhydrate, obtenir des dérivés. J'ai d'abord étudié l'action du nitrite d'argent en vue de l'obtention de



à l'aide du cyanure d'argent pour la formation d'un cyclohexanediole. J'ai d'abord essayé l'oxyde interne cyanuré comme nous venons de le voir. — *Nitrite d'argent*. — J'ai ajouté une solution alcoolique d'iodhydrate, le tout en quantité calculée. Après un lavage, j'ai séparé l'iodure d'argent formé et l'iodure d'argent. Par fractionnement, j'ai obtenu le cyclohexanediole 1-2 avec un rendement de 1-2. L'oxyde de ce glycol est une gommeuse non azotée. L'

liberté avait été réduit par l'alcool ordinaire. La solution n'était d'ailleurs pas acide. Je n'ai isolé aucune trace de dérivé nitré.

*Cyanure d'argent.* — La mono-iodhydrine en solution étherée ou alcoolique fut mise en contact avec la quantité calculée de cyanure d'argent; après 48 heures tout l'iode était à l'état d'iodure d'argent. L'acide cyanhydrique du cyanure se trouvait en totalité dans la liqueur à l'état libre. Il n'y avait pas trace de nitrile formé, mais seulement l'éther oxyde du cis cyclohexanediol avec une très petite quantité de cet alcool.

#### 4. — Éthers oxydes de la cis iodhydrine du cyclohexanediol 1-2.

Ces éthers ont été obtenus, ainsi que je l'ai exposé au début de ce travail, par l'action de l'iode et de l'oxyde de mercure sur le cyclohexène en présence des alcools correspondants.

Ce sont des éthers de la cis iodhydrine ainsi que je vais le montrer.

J'étudierai l'action de l'oxyde d'argent et de la potasse sur ces corps.

##### a. — ACTION DE L'OXYDE D'ARGENT SUR LES ÉTHERS OXYDES DE L'IODHYDRINE DU CIS CYCLOHEXANEDIOL 1-2.

Les éthers oxydes de la mono-iodhydrine, traités par l'oxyde d'argent à froid, fournissent avec un rendement de 65 à 70 pour 100 les éthers monoxydes correspondants du cyclohexanediol.

*Éther oxyde monométhylque du cis cyclohexanediol 1-2*,  $\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{OCH}_3$ . — Pour préparer cet éther une solution de 30<sup>g</sup> d'iodhydrine méthylque dans 100<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'alcool est additionnée de l'oxyde d'argent provenant de la précipitation de 25<sup>g</sup> d'azotate d'argent par la potasse pure. Le mélange, fréquemment agité, est maintenu

pendant 48 heures à la température ordinaire tiédi pendant quelque temps. On sépare l'ic formé, par essorage, on le lave à l'éther e réunies sont soumises à la distillation fracti

L'éther oxyde monométhylque du cis or nediol constitue un liquide incolore, d'odeu aromatiques, légèrement soluble dans l'eau dans l'alcool et l'éther. Il bout à 184°-185° sans altération. Il a une densité de 0,9657 :

*Analyse de l'éther méthylque du cis cyclohexa*

|                |         | Cal<br>po           |
|----------------|---------|---------------------|
|                | Trouvé. | OH.C <sup>6</sup> H |
| C pour 100...  | 64,49   | 64                  |
| H    »    .... | 10,83   | 10                  |

*Éther oxyde monoéthylque du cis diol 1-2*, OH — C<sup>6</sup>H<sup>10</sup> — OC<sup>2</sup>H<sup>5</sup>. — Cet pare de la même façon que l'éther méthyliq

C'est un liquide huileux, incolore, d'odeu de menthe, assez soluble dans l'eau, soluble et l'éther.

Il bout à 195° sous 762<sup>mm</sup> sans décompos site est de 0,9467 à 11°, 2.

*Analyse de l'éther éthylque du cis cyclohexa*

|                |         | Cal<br>po                         |
|----------------|---------|-----------------------------------|
|                | Trouvé. | OH.C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> |
| C pour 100...  | 66,59   | 66                                |
| H    »    .... | 11,21   | 11                                |

Étant donnée l'origine de ces éthers, on do s'ils sont bien des dérivés du cis orthocyc Leur dédoublement sous l'action de l'acid répond affirmativement à cette question. Ch clos à 65°-70° pendant 1 heure avec leur

hydrique de densité 2, ils fournissent neutralisé par le carbonate de potassium, coloré par le sulfate acide de sodium, l'ure de méthyle ou d'éthyle suivant le cas. Ces iodures alcooliques ont été déterminés par la méthode de leur point d'ébullition. La solution aqueuse est ensuite épuisée à l'éther al-

cool par évaporation du solvant et recristallisation dans un mélange d'alcool et de benzène, le produit 1-2, fusible à  $104^{\circ}$ , donnant avec le benzène un dibenzoate fusible à  $93^{\circ}, 5$ .

**RELACTION DE LA POTASSE SUR LES ÉTHERS OXYDES  
D'ORIGINE DU CIS CYCLOHEXANEDIOL 1-2.**

La solution aqueuse ou alcoolique est sans action sur les éthers oxydes de la monoiodhydrine. La réaction est de même avec la potasse pulvérisée que avec la solution étherée des mêmes dé-

rivés du  $\Delta_2$  CYCLOHEXÉNOL. — A chaud la potasse agit en enlevant 1<sup>mol</sup> d'acide iodhydrique et donne ainsi naissance à l'éther oxyde



L'iodure éthérique donne ainsi naissance à l'éther cyclohexénol, l'iodhydrine éthérique et l'éther éthérique de cet alcool.

Dans les éthers, on chauffe à reflux pendant 2 heures avec un excès de potasse en solution aqueuse ordinaire. La réaction terminée, on agite avec un courant de gaz carbonique, on décante le dépôt cristallin, on essore et on lave avec une petite quantité d'alcool. Les



liquides alcooliques réunis sont soumis à fractionnement.

*Éther méthylique du  $\Delta_2$  cyclohexénol*

— Cet éther se présente sous l'aspect d'un liquide incolore, très mobile. Il a une odeur forte un peu désagréable, d'ailleurs très voisine de celle de l'éther méthylique du cyclohexanol. Il est légèrement soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, l'alcool.

Il ne cristallise pas par refroidissement. Sa densité est de 0,928 à 0° et son point d'ébullition à pression ordinaire.

*Analyse de l'éther méthylique du  $\Delta_2$  cyclohexénol*

|                | Trouvé. | Cal. |
|----------------|---------|------|
| C pour 100.... | 74,87   |      |
| H    »    .... | 10,76   |      |

Cet éther fonctionne comme un corps simple.

Il fixe exactement une molécule de brome pour former un dibromure liquide.

Pour préparer ce dernier corps, on ajoute 22<sup>g</sup>,5 d'éther  $\Delta_2$  cyclohexénol dans 50<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'acide acétique mélangé de glace et de sel, une solution étendue de 32<sup>g</sup> de brome dans 40<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'acide acétique. Il faut faire les additions de façon que la température ne dépasse jamais sensiblement 0°; à température constante il y a formation de dérivés substitués par un dégagement d'acide bromhydrique. La réaction terminée la liqueur acétique est lavée par l'eau. Le dibromure, très dense, est précipité sur le sulfate de sodium anhydre.

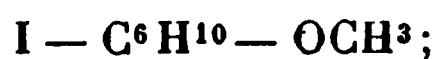
Ce bromure  $\text{Br}^2 = \text{C}^6\text{H}^8 - \text{OCH}_3$  est

d'odeur particulière, incolore, ne cristallisant pas à  $-10^{\circ}$ , se résinifiant rapidement, ne distillant pas, même dans le vide, sans décomposition profonde.

*Dosage du brome.*

|                  | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$\text{Br}^2 : \text{C}^6\text{H}^9.\text{OCH}^3.$ |
|------------------|---------|-----------------------------------------------------------------------|
| Br pour 100..... | 58,91   | 58,82                                                                 |

De même l'éther oxyde méthylique du cyclohexénol fixe, à la température ordinaire, une molécule d'acide iodhydrique, avec dégagement de chaleur, pour donner un corps huileux isomère de la mono-iodhydrine du cis orthocyclohexanediol méthylique génératrice



ce dérivé s'altère très rapidement; je n'en ai pas poursuivi l'étude.

L'éther oxyde méthylique du cyclohexénol décolore instantanément la solution aqueuse de permanganate de potassium. Comme les dérivés incomplets tétrahydroaromatiques, notamment comme le cyclohexène (<sup>1</sup>), mais plus rapidement que ce dernier, l'éther méthylique fixe l'oxygène de l'air pour donner des produits gommeux.

Soumis à l'hydrogénation catalytique au moyen du nickel réduit, cet éther fournit facilement l'éther correspondant du cyclohexanol par fixation de  $\text{H}^2$  sur le noyau.

*Éther éthylique du  $\Delta_2$  cyclohexénol  $\text{C}^6\text{H}^9 - \text{OC}^2\text{H}^5$ .*  
— L'éther oxyde éthylique constitue un liquide mobile, incolore. Son odeur est agréable et voisine de celle de l'éther éthylique du cyclohexanol. Il est légèrement soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther; il ne cristallise pas à  $-10^{\circ}$ .

Il a une densité de 0,911 à  $0^{\circ}$  et bout à  $154^{\circ},5$  sous la pression normale.

---

(<sup>1</sup>) MARKOWNIKOFF, *Lieb. Ann.*, t. CCCL, p. 158.

*Analyse de l'éther éthylique du*

|                  | Trouvé. |
|------------------|---------|
| C pour 100. .... | 76,00   |
| H pour 100. .... | 11,12   |

Il donne des réactions identiques à l'éther méthylique.

Avec le brome, il forme un dibromure



ne cristallisant pas à 0°, peu coloré par l'air avec rapidité, ne distillant pas sans décomposition.

L'éther éthylique du cyclohexène est décoloré par 1<sup>mol</sup> d'acide iodhydrique.

Il décolore instantanément à froid une solution aqueuse de potassium permanganate.

Hydrogéné par catalyse, au moyen de l'oxyde d'éthyle et de cyclohexyle.

Il s'altère superficiellement en présence de l'oxygène, au contact de l'air.

Récemment M. Crossley a obtenu un dibromure alcoolique sur l'orthodibromure d'éthyle d'un  $\Delta_2$  cyclohexène paraissant identique avec celui qui vient d'être décrit.

Il m'a paru intéressant de réunir les principales données physiques de l'éther éthylique du cyclohexène, des dérivés aromatiques et hexahydroaromatiques.

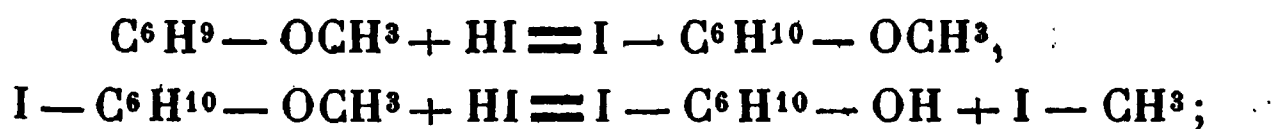
|                                    |
|------------------------------------|
| Anisol. ....                       |
| Éther méthylique du cyclohexénol.  |
| Éther méthylique du cyclohexanol.  |
| Phénétol. ....                     |
| Éther éthylique du cyclohexénol... |
| Éther éthylique du cyclohexanol... |

(<sup>1</sup>) *Journ. chem. Soc.*, t. LXXXV, p. 1415

On voit ainsi que les températures, suivant la règle générale, s'abaissent régulièrement des composés aromatiques aux composés de plus en plus hydrogénés. De même les densités suivent une échelle régulière décroissante. Il est même possible de fixer approximativement les limites dans lesquelles sont comprises les constantes physiques des éthers des cyclohexadiénols prévus par la théorie.

$\Delta_2$  cyclohexénol  $C^6H^9 - OH$ . — En possession des éthers oxydes d'un cyclohexénol, il paraissait relativement facile d'isoler cet alcool. Malheureusement les propriétés particulières de ces éthers, liées à celles du noyau tétrahydrobenzénique, ne m'ont pas permis de suivre la méthode ordinaire de passage d'un éther oxyde à ses composants.

J'ai exposé en effet que les éthers du cyclohexénol mis en présence de l'acide iodhydrique fixent une molécule de cet hydracide dès la température ordinaire. En poursuivant la réaction plus loin, à  $60^\circ$  en présence d'un excès d'acide, on obtient  $1^{mol}$  d'iodure alcoolique, méthylique ou éthylique et  $1^{mol}$  d'iodhydrine,



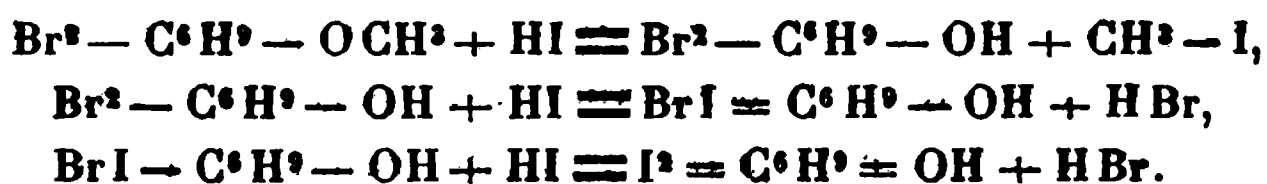
mais cette iodhydrine est profondément altérée; c'est une résine visqueuse de laquelle je n'ai pu tirer aucun produit pur.

J'ai dû recourir pour la préparation du cyclohexénol au moyen de ses éthers oxydes à une autre méthode.

Je suis parti des dibromures de ces composés, de préférence du dérivé éthylique; j'ai décrit sa préparation précédemment.

J'ai traité ce dibromure à  $80^\circ$  en vase clos par le double de son volume d'une solution aqueuse d'acide iodhydrique saturée à  $0^\circ$  pendant 1 heure.

J'ai ainsi obtenu une huile qui a été séparée par précipitation aqueuse de l'acide iodhydrique en excès. Cette huile, lavée à plusieurs reprises avec une solution étendue de bisulfite alcalin, est alors très peu colorée. Elle contient de grandes quantités d'iode, d'ailleurs variables d'une expérience à l'autre. Il faut admettre qu'outre son action sur la fonction éther oxyde, l'action iodhydrique agit sur une partie du brome de la molécule :



Toutes ces réactions sont possibles et doivent se produire, les dernières sont d'ailleurs connues. Markownikoff a même préparé le cyclohexane iodé par action de l'acide iodhydrique sur le cyclohexane chloré. J'ai examiné cette réaction au début de ce travail.

En fait, pour le but poursuivi, les deux réactions secondaires signalées ne gênent pas.

Il n'en est pas de même pour une dernière réaction qui ne porte d'ailleurs que sur une très faible partie du composé organique; je veux parler de l'éthérification de la fonction alcool par l'acide iodhydrique. A la température de l'opération, avec le temps de chauffe indiqué, cette action ne s'effectue que sur une petite portion.

Le cyclohexénol dihalogéné, résultant de l'action de l'acide iodhydrique, est chauffé doucement pour éliminer l'iodure de méthyle ou d'éthyle qui a pris naissance. Il est ensuite mis en solution alcoolique et traité par la poudre de zinc, en évitant une élévation notable de température.

La réaction est la suivante :



Le cyclohexénol résultant est séparé par distillation sous pression réduite.

Les rendements sont très mauvais.

Je n'ai pu obtenir avec 30<sup>s</sup> d'éther éthylique que 2<sup>s</sup> environ de cyclohexénol. Ceci tient à plusieurs raisons :

1° La déméthylation n'est pas complète; si l'on élève la température ou si l'on chauffe trop longtemps, il y a éthérification de la fonction alcoolique;

2° Le dérivé dihalogéné se résinifie assez rapidement;

3° Dans l'action du zinc sur la solution alcoolique du cyclohexénol dihalogéné il y a condensation d'une certaine quantité du dérivé formé.

Le cyclohexénol  $C^6H^9 - OH$  est un liquide odorant, bouillant à 164°-166° sous pression normale en s'altérant profondément. Après deux distillations, il ne restait que des produits de condensation.

Traité en solution dans l'éther de pétrole par l'isocyanate de phényle, il donne une uréthane



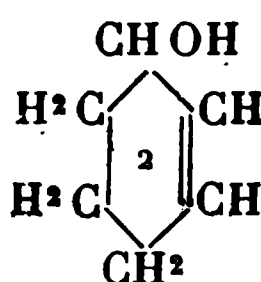
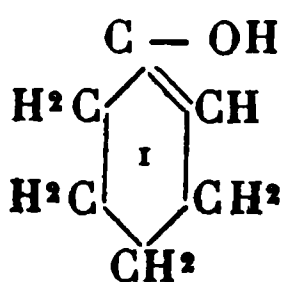
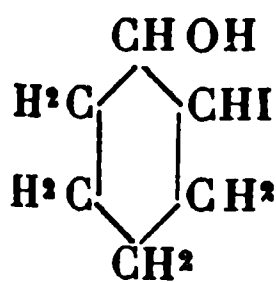
cristallisant en grands prismes incolores, fusibles à 108°.

*Dosage de l'azote dans l'uréthane.*

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^6H^9.O.CO.N.C^6H^5$ . |
|-----------------|---------|---------------------------------------------|
| N pour 100..... | 6,85    | 6,45                                        |

Quelle est la constitution de cet alcool?

Deux formules peuvent être admises :



Iodhydrique génératrice.  $\Delta_1$  cyclohexénol.  $\Delta_2$  cyclohexénol.

La première formule fait du cyclohexénol un alcool tertiaire hydroaromatique ou plus exactement un phénol. Elle me paraît peu probable, je ne crois pas d'ailleurs qu'on connaisse de fonctions alcooliques tertiaires unies

à une liaison éthylénique. Il faudrait donc admettre le retour à la fonction phénol dans le noyau hydroaromatique incomplètement saturé.

La deuxième formule au contraire, qui fait du dérivé un  $\Delta_2$  cyclohexénol, me paraît être conforme à la réalité. Le cyclohexénol se conduit comme les composés non saturés tétrahydroaromatiques et donne notamment des produits gommeux par oxydation à l'air.

Un renseignement utile eût été la détermination de la vitesse et de la limite d'éthérification du composé. Je n'ai pu effectuer ces mesures avec la très petite quantité de corps impur dont je disposais.

---

## CHAPITRE VI.

### TRANS ORTHOCYCLOHEXANEDIOL ET DÉRIVÉS.

J'ai montré, dans les pages précédentes, que la mono-iodhydrine  $I - C^6H^{10} - OH$  et les éthers oxydes méthylique et éthylique de ce corps donnaient par saponification un cis orthocyclohexanediol.

Je vais exposer maintenant comment, par saponification *régulière* des éthers suivants, acétique-iodhydrique, propionique-iodhydrique, etc., d'un cyclohexanediol, obtenus par action de l'iode et des sels mercuriques ou des anhydrides organiques et de l'oxyde mercurique sur le cyclohexène, il se forme le glycol stéréo-isomère de Markownikoff ou trans orthocyclohexanediol.

#### **a. — Saponification des éthers mixtes du trans cyclohexanediol 1.2 avec emploi de l'acétate d'argent.**

Pour effectuer la saponification régulière des éthers, ceux-ci ont été traités par l'acétate d'argent en suspension dans l'acide acétique; 2<sup>mol</sup> d'acétate d'argent pour la

chloro-iodhydrique et la bromo-iodhydrique,  $1^{\text{mol}}$  pour les autres éthers, acéto-iodhydrique, propio-iodhydrique, benzo-iodhydrique.

Il s'est ainsi formé des éthers-sels à acides organiques du trans-1.2-cyclohexanediol. Ceux-ci, traités ensuite en solution aqueuse par le carbonate de potassium, sont saponifiés.

Par extraction à l'éther alcoolique, on isole le trans cyclohexanediol 1.2.

Voici comment j'ai opéré dans les deux cas différents, suivant que les deux fonctions éthers dérivait d'un acide haloïde ou que l'une des fonctions seulement était éthérifiée par un hydracide.

SAPONIFICATION DE LA CHLORO-IODHYDRINE. —  $25^{\text{g}}$  de l'éther chloro-iodhydrique sont dissous dans  $30^{\text{cm}^3}$  d'acide acétique; on ajoute à cette solution une bouillie faite avec  $34^{\text{g}}$  d'acétate d'argent et  $60^{\text{cm}^3}$  d'acide acétique. On laisse le tout en contact, pendant 48 heures, en agitant quelquefois. On sépare ensuite l'iodure d'argent formé, on l'essore, on le lave avec une petite quantité d'acide acétique, puis les liqueurs acétiques réunies sont, ou bien distillées sous pression réduite, pour éliminer la majeure partie de l'acide et additionnées d'une solution de carbonate de potassium en excès, ou bien saturées directement après réaction.

On chauffe ensuite à reflux au bain-marie pendant 2 à 3 heures en présence de l'excès de carbonate de potassium; la saponification est alors complète.

Le glycol est extrait à l'alcool éthéré après concentration de la liqueur aqueuse s'il est nécessaire.

SAPONIFICATION DE L'ACÉTO-IODHYDRINE. — Dans ce cas, on fait agir seulement  $1^{\text{mol}}$  d'acétate d'argent sur  $1^{\text{mol}}$  de l'éther acéto-iodhydrique :

$27^{\text{g}}$  d'acéto-iodhydrique sont mis en solution dans  $30^{\text{cm}^3}$  d'acide acétique. On ajoute  $17^{\text{g}}$  d'acétate d'argent divisé



d'acide acétique. On termine ensuite comme  
ment.

es deux cas, le glycol obtenu est identique à  
phtène glycol de Markownikoff. Nous étudierons  
ce composé.

**Saponification directe des éthers mixtes du trans-  
cyclohexanediol 1.2 au carbonate de potassium.**

Agira ici que des éthers mixtes : acéto-iodhydrine,  
chloro-iodhydrine, benzo-iodhydrine.

Avec la chloro-iodhydrine et la bromo-iodhydrine, il se  
forme un carbure; nous n'envisagerons pas en ce  
cas la saponification directe de ces deux éthers.

Pour effectuer la saponification directe au carbonate de  
potassium, on fait bouillir pendant 3 heures une solution  
de carbonate de potassium avec l'éther mixte  
que l'on veut saponifier. Après ce temps, on extrait la  
solution par des agitations répétées avec de l'éther alcool-  
résidu abandonné par évaporation du solvant est  
un mélange des deux orthocyclohexanediols cristallisant  
en masses confuses mamelonnées, fondant plus bas que  
les deux corps composants aux environs de 90°-  
observe d'ailleurs le même abaissement des points  
de fusion en faisant cristalliser un mélange équimolécu-  
laire des deux glycols.

La séparation de ces corps dans le mélange est assez  
facile par leurs solubilités dans la plupart des solvants  
organiques voisins. Cependant le trans cyclohexanediol 1.2  
est plus soluble à froid dans le benzène que le cis glycol-  
isomère. La cristallisation des dibenzoates dans  
le benzène permet aussi d'effectuer une séparation partielle.  
Il est établi qu'en saponifiant directement au car-  
bonate de potassium les éthers mixtes du cyclohexanediol  
avec l'acide iodhydrique et un acide organique,  
on obtient un mélange des deux glycols.

**c. — Saponification des éthers mixtes du trans cyclohexanediol 1.2 à la potasse hydroalcoolique.**

Enfin, si l'on applique aux éthers mixtes iodhydriques la méthode de saponification à la potasse en solution hydroalcoolique, le résultat est encore plus net.

Pour effectuer cette réaction, on fait bouillir pendant 1 heure au réfrigérant à reflux une solution de 27<sup>g</sup> d'acétoiodhydrique et 18<sup>g</sup> de potasse dans 150<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'alcool à 60°.

Après refroidissement, le sel déposé est séparé, lavé avec une petite quantité d'alcool, et les liqueurs réunies, évaporées au bain-marie pour chasser la presque totalité de l'alcool, sont, après addition d'un peu d'eau, traitées par un courant de gaz carbonique pour neutraliser la potasse libre. On extrait alors à l'éther alcoolique; le glycol qui est abandonné par l'évaporation est en totalité du cis orthocyclohexanediol fusible à 104°.

Pour la clarté de l'exposé, je résume en un Tableau les résultats obtenus :

*Saponification des éthers mixtes iodhydriques.*

1° Par l'acétate d'argent et par le carbonate de K, trans cyclohexanediol 1.2;

2° Par le carbonate de K, mélange de cis et de trans cyclohexanediol 1.2;

3° Par la potasse hydroalcoolique, cis cyclohexanediol 1.2.

Avant de tirer la conclusion des faits que je viens d'exposer, j'indiquerai une expérience intimement liée aux précédentes.

Il était peu probable que la transformation du dérivé trans en isomère cis ait été effectuée seulement par l'action de la potasse ou de son carbonate sur le glycol, car on ne se serait pas expliqué que dans la première action cette transposition n'ait pas eu lieu. Néanmoins, pour enlever tout

à ce sujet, j'ai fait bouillir pendant plusieurs heures des solutions alcooliques ou aqueuses de trans orthocyclohexanediol en présence de potasse ou de carbonate assium. Le glycol, isolé ensuite, était identique à celui obtenu. Il n'y avait eu aucune transposition moléculaire. Il est donc évident que la transposition s'effectue lors de la saponification, qu'elle ne se fait que lorsqu'il existe une fonction éther-haloïde et qu'elle se fait inégalement avec l'agent de saponification et le solvant employés. Ceci quel me paraît être le processus de la réaction : avec les éthers mixtes en présence de potasse en solution alcoolique, cet agent de saponification extrêmement actif agit d'abord sur la fonction éther-sel correspondant à la partie organique. Cette saponification doit être à peu près instantanée.

On obtient alors en présence de la potasse en excès une iodhydrine  $I - C^6H^{10} - OH$  stéréo-isomère de la trans iodhydrine.

et c'est ici que les deux séries se différencient nettement, les dérivés trans n'ont aucune tendance à donner des éthers internes tels que les oxydes d'éthylène. Ceci est la qualité dominante des dérivés cis.

Que se passe-t-il donc ?

Lorsque l'oxyde d'éthylène ayant tendance à se former, il y aura une transposition moléculaire, passage de la trans iodhydrine au cis oxyde d'éthylène qui, à l'état naissant, est immédiatement hydraté et donne ainsi le cis orthocyclohexanediol. D'ailleurs, cette action de la potasse sur les éthers mixtes alcooliques renfermant une fonction éther-haloïde a déjà été observée, par exemple sur des éthers du glycol éthylénique : iodhydrique-acétique, chlorhydrique-butyrique. On a vu ainsi qu'il se formait d'abord l'oxyde d'éthylène (1).

---

(1) MAXWELL SIMPSON, *Proceedings Royal Society*, t. 9, p. 275. — *Ann.*, t. 112, p. 151.

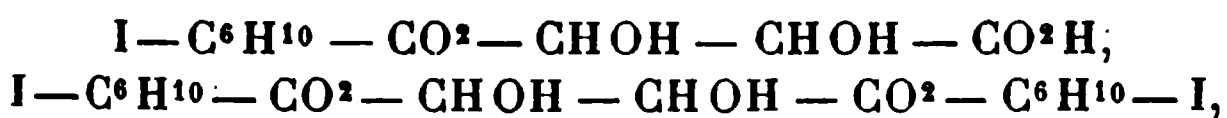
Dans le cas du carbonate de potassium en solution aqueuse agissant directement sur les éthers mixtes, l'action est plus modérée; aussi une partie de l'éther peut elle être saponifiée par sa fonction éther iodhydrique. Le mono-éther à acide organique du trans cyclohexanediol qui subsiste alors, inapte à donner un éther oxyde interne, est saponifié directement; il donne du trans cyclohexanediol 1-2. Quant à l'éther mixte saponifié d'abord par sa fonction éther organique, il donne la même réaction qu'avec la potasse, c'est-à-dire, transposition de l'iodhydrine, formation de l'oxyde d'éthylène du cis cyclohexanediol 1.2 et hydratation de celui-ci. Ceci explique pourquoi on obtient un mélange des deux glycols.

Enfin, en effectuant la saponification par l'intermédiaire de l'acétate d'argent, on obtient les diéthers du trans glycol où les deux fonctions alcooliques sont combinées à des acides organiques. Quelle que soit la fonction par laquelle commence la saponification, on ne pourra dans aucun cas obtenir d'oxyde interne et, par suite, il ne pourra y avoir de transposition. On obtiendra donc exclusivement le glycol de Markownikoff ou trans orthocyclohexanediol.

C'est sur l'ensemble de ces faits que je me suis basé pour fixer la constitution stéréochimique des deux orthocyclohexanediols.

Une seconde démonstration eût été le dédoublement du glycol trans; la figure stéréochimique de ce composé, en effet, n'admettant pas de plan de symétrie, ce dernier est un racémique.

J'avais espéré pouvoir résoudre la question en préparant les tartrates-iodhydrates de ce glycol,



et les soumettre à la cristallisation fractionnée. Mais, ainsi que je l'ai exposé, le tartrate mercurique insoluble

et tous les solvants employés n'a pas réagi sur le cyclohexène en présence d'iode.

TRANS ORTHOCYCLOHEXANEDIOL  $\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{OH}$ . — Le composé a été découvert par M. Markownikoff. Ce n'est que récemment qu'on le préparait par la méthode de Wagner. Pour cela, il faisait réagir une solution étendue et froide de permanganate de potassium sur le cyclohexène. Après filtration et saturation de la liqueur au gaz carbonique, il avait le composé à l'éther alcoolique (<sup>1</sup>). Je viens d'exposer comment, par actions successives de l'acétate d'argent et du carbonate de potassium sur les éthers obtenus de ce glycol, on peut le préparer.

*Analyse du trans orthocyclohexanediol :*

|                    | Trouvé. | Calculé. |
|--------------------|---------|----------|
| C pour 100.....    | 61,73   | 62,06    |
| H    »       ..... | 10,44   | 10,34    |

La manipulation n'est pas plus délicate qu'avec le permanganate de potassium et les rendements sont meilleurs, environ 60 à 65 pour 100. Par la méthode du permanganate, ainsi d'ailleurs que l'a indiqué son auteur, on n'obtient que 3<sup>e</sup> de glycol avec 9<sup>e</sup> de cyclohexène, soit environ pour 100 du rendement théorique.

Au début de mes recherches, frappé du peu de différence qui existait entre le cis orthocyclohexanediol que je m'étais mis à préparer et le glycol obtenu par M. Markownikoff, j'ai repris l'étude de ce dernier corps.

Ainsi que l'a déterminé cet auteur, le trans orthocyclohexanediol fond à 99°-100° et bout à 231°-233° sous pression normale (<sup>2</sup>). L'examen cristallographique du trans glycol de M. Markownikoff a été fait comme celui du gly-

*Lieb. Ann.*, t. CCCII, p. 21.

M. Markownikoff indique 225° non corrigé pour le point d'ébullition du glycol (*loc. cit.*).

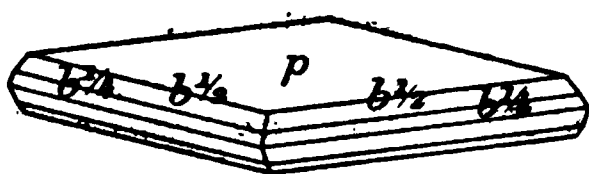
col cis par M. Wyruboff (<sup>1</sup>). Ce savant a trouvé que le trans cyclohexanediol 1-2 cristallise en tables orthorombiques de formes très voisines de celle du glycol décrit par moi, mais les propriétés optiques sont fort différentes.

Voici les résultats trouvés par M. Wyruboff.

*Symétrie orthorhombique.*

Minces tables suivant  $p(001)$  avec les faces  $b^{\frac{1}{2}}(111)$  et  $b^{\frac{1}{4}}(221)$  :

0,8868:1:1,1393.



Trans cyclohexanediol 1.2.

| Angles.                                                     | Calculés.        | Mesurés.      |
|-------------------------------------------------------------|------------------|---------------|
| $b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{4}}(\bar{1}\bar{1}1-111)$ ..... | $110^{\circ} 2'$ | $110^{\circ}$ |
| $b^{\frac{1}{2}}p(111-001)$ .....                           | $120.13$         | $120.20$      |
| $b^{\frac{1}{4}}b^{\frac{1}{4}}(2\bar{2}1-221)$ .....       | »                | *100.52       |
| $b^{\frac{1}{4}}p(221-001)$ .....                           | »                | *106.14       |

Plan des axes optiques parallèle à  $h^1(100)$ . Bissectrice aiguë négative perpendiculaire à  $g^1(010)$ . Biréfringence faible  $2H_0 = 120^{\circ} 10'$ ; dispersion faible avec  $\rho < \nu$ .

*Éther dibenzoïque du trans orthocyclohexanediol*  $(C^6H^5CO^2)^2 = C^{10}H^{10}$ . — J'ai préparé l'éther dibenzoïque du trans cyclohexanediol 1.2; pour cela j'ai fait agir 2<sup>mol</sup> de chlorure de benzoyle et 2<sup>mol</sup> de pyridine sur 1<sup>mol</sup> de trans glycol. La réaction s'effectue spontanément avec un fort dégagement de chaleur. Après réaction la masse visqueuse résultante est lavée à plusieurs reprises à l'acide

(<sup>1</sup>) Je prie M. Wyruboff, qui a pris la peine d'étudier, au point de vue cristallographique, les deux isomères, d'agréer tous mes remerciements.

chlorhydrique puis à l'eau, traitée que solution aqueuse de soude étendue, lavé à cristalliser dans l'alcool bouillant. Le du trans orthocyclohexanediol cristallisé par refroidissement du solvant. L'alcool en fournit de nouvelles quantités.

L'éther dibenzoïque du trans cyclohexanediol cristallise en gros prismes incolores sans saveur. Il est insoluble dans l'eau, moins dans l'alcool, soluble dans l'éther. Il se cristallise à une température beaucoup plus basse que l'éther dibenzoïque stéréo-isomère.

*Analyse de l'éther dibenzoïque du trans cyclohexanediol.*

|                    | Trouvé. |
|--------------------|---------|
| C pour 100.....    | 74,27   |
| H    "       ..... | 6,36    |

d. — **Action de la potasse alcoolique sur le trans iodo-cyclohexane et le trans bromocyclohexane.**

En chauffant ces éthers avec la potasse alcoolique, je pensais obtenir du cyclohexadiène  $C^6H^8$ .



Cette réaction avait en effet été obtenue avec le bromocyclohexane par M. Baeyer (<sup>1</sup>) et le dichlorocyclohexane par MM. Marlow et Fortey (<sup>2</sup>).

Je n'ai ainsi obtenu que du cyclohexane.

(<sup>1</sup>) Par suite d'une erreur ce corps a été décrit comme  $C^6H^8$  (Comptes rendus, t. CXXXVI, p. 385).

(<sup>2</sup>) Lieb. Ann., t. CCLXXVIII, p. 94.

(<sup>3</sup>) Lieb. Ann., t. CCCII, p. 29-31.

(<sup>4</sup>) Journ. chem. Soc., t. LXXIII, p. 944.

tion inverse de celle qui avait donné naissance à ces éthers. Il y a eu en effet départ de 1<sup>mol</sup> de chlorure d'iode ou de bromure d'iode. Ce cyclohexène traité par l'alcool et l'acide sulfurique fournit une coloration brune. Dans les mêmes conditions, le cyclohexadiène donne, comme l'a montré M. Baeyer, une coloration bleue; avec le brome en solution acétique ou chloroformique, il donne un bi-bromure liquide.

---

### CONCLUSIONS.

I. Au début de ce travail se trouve la description du mode opératoire que j'ai employé pour l'hydrogénation catalytique au nickel du benzène et du phénol.

Dans la suite j'établis qu'elle est applicable à de nouvelles séries de corps : notamment aux éthers-oxydes phénoliques et à un oxyde interne de glycol.

Le cyclohexane et le cyclohexanol obtenus par cette méthode m'ont fourni le cyclohexène.

J'ai, sur ce carbure, étudié l'action de l'iode et de l'oxyde de mercure en présence de divers composés.

J'ai établi que les résultats obtenus étaient sensiblement différents de ceux décrits pour les autres séries étudiées.

J'ai notamment montré que le choix du solvant dans lequel s'effectue l'action n'était pas indifférent, qu'avec les alcools, par exemple, ceux-ci entraient en réaction.

Les sels haloïdes de mercure ne donnent pas une réaction identique à celle de l'oxyde de mercure comme cela avait été constaté dans d'autres circonstances par différents auteurs, notamment par M. Bougault.

En étendant l'étude aux sels mercuriques à acides organiques, j'ai obtenu des dérivés analogues.

Les iodhydrines préparées dans ces différents cas, traitées ensuite par divers réactifs, se sont montrées dériver des deux glycols stéréo-isomères 1-2 prévus par la théorie.



que par saponification les unes donnaient l'orthoglycol de Markownikoff, d'autres donnaient un autre glycol de ce dernier.

Après avoir établi la stéréo-isomérisie de ces deux composés, j'ai constaté qu'indirectement le premier pouvait se transformer dans le second et de ces expériences j'ai tiré la conclusion que le glycol de Markownikoff était un dérivé *cis* et le deuxième un dérivé *cis*.

Les principaux corps préparés au cours de ce travail sont :

le cis orthocyclohexanediol, son oxyde d'éthylène, les sels obtenus au moyen de cet éther par l'action de l'ammoniac, des amines, du sulfite de sodium. Je citerai aussi le trans-cyclohexanol et le cis oxycyclohexanol-sulfate de sodium ainsi préparés.

Après le départ de 1<sup>mol</sup> d'hydracide, j'ai obtenu les éthers du cyclohexénol et j'ai préparé en petite quantité le trans-cyclohexénol. Celui-ci est un isomère du  $\Delta_1$  cyclohexénol de

la série des éthers-oxydes et éthers-sels du cyclohexanol décrits.

Enfin j'ai donné une nouvelle préparation du trans-cyclohexanediol.

L'étude des composés que je viens d'énumérer m'a suggéré les réflexions suivantes :

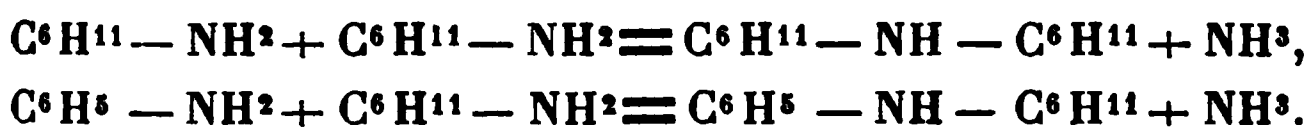
En général, les dérivés hexahydroaromatiques se comportent comme des dérivés de la série grasse. C'est ainsi qu'ils ne donnent pas de réactions d'addition sans modification profonde de la molécule. Les diverses fonctions, alcools, éthers, etc. ont des allures analogues. Les glycols, par exemple, donnent des éthers oxydes impossédant des propriétés très voisines.

Les points indiqués au cours de ce travail rappellent également les deux séries aromatique et hydroaromatique.

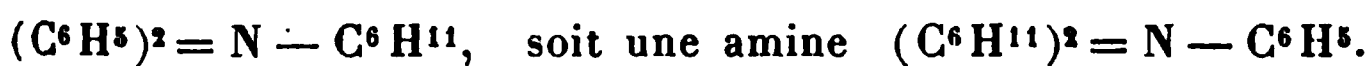
J'ai en effet signalé que je n'avais pu obtenir d'amines tertiaires, où trois noyaux hydroaromatiques soient soudés à l'azote. J'ai rapproché ces faits de ceux récemment mis en lumière par MM. Sabatier et Senderens, à propos de l'hydrogénation des amines aromatiques :

Par action catalytique secondaire, 2<sup>mol</sup> d'amine primaire hydroaromatique entrent en combinaison, 1<sup>mol</sup> d'ammoniac étant éliminée; il se forme ainsi l'amine secondaire correspondante : mais celle-ci ne paraît pas réagir sur une nouvelle molécule d'amine primaire pour donner naissance à l'amine tertiaire hydroaromatique. Il y a plus. Les deux savants signalent, à côté de la cyclohexylamine et de la dicyclohexylamine, de la phénylcyclohexylamine  $C^6H^5 - NHC^6H^{11}$  et admettent sa formation par perte d'hydrogène de l'un des deux noyaux.

Vraisemblablement l'origine en est différente et est la même que celle de la dicyclohexylamine; de même façon que 2<sup>mol</sup> d'amines hydroaromatiques primaires se sont soudées avec perte de 1<sup>mol</sup> d'ammoniac, 1<sup>mol</sup> d'amine aromatique et 1<sup>mol</sup> d'amine hydroaromatique peuvent opérer la même combinaison :



Et voici cette amine mixte en présence d'amine aromatique et d'amine hydroaromatique qui ne peut fournir en poursuivant la réaction, soit une amine



Un second point commun aux deux séries réside dans la façon d'être des dérivés halogénés.

Dans les carbures hydroaromatiques monohalogénés, l'atome d'halogène est remplacé par substitution avec une extrême difficulté. J'ai cité plusieurs exemples. Il y a généralement départ de 1<sup>mol</sup> d'hydracide. Mais vient-on à y introduire un second atome d'halogène ou un radical tel

hydrile ou un reste de molécule alcoolique, immédiate les réactions diffèrent.

On traite par exemple ces nouveaux corps par le réactif d'argent, il y a formation de l'éther correspondant et de l'halogène à l'état de sel d'argent.

On a vu qu'il en était ainsi par exemple dans le cas de l'iodhydrine et de la bromo-iodhydrine du trans-1,2-hexanediol en présence des sels d'argent, et de l'action de l'oxyde d'argent sur les éthers-oxydes de l'iodhydrine.

Les résultats rappellent ceux donnés par les dérivés oxygénés des carbures aromatiques dans le premier cas, et par les dérivés polysubstitués dans le second cas, par exemple avec les chlorophénols, les iodoanilines, etc.

On voit donc par l'exposé des faits qui précèdent que la série de la série grasse à la série aromatique se fait pour ainsi dire continue par la série hydroaro-



## SUR QUELQUES RÉACTIONS FOURNIES PAR LES HYDRURES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX;

PAR M. HENRI MOISSAN.

---

Dans un Mémoire inséré aux *Annales de Chimie et de Physique* <sup>(1)</sup> en 1902, nous avons indiqué la préparation et les principales propriétés de deux nouveaux composés cristallisés, les hydrures de potassium et de sodium, de formules KH et NaH.

Les curieuses réactions présentées par ces composés nous ont amené à en poursuivre l'étude. Du reste, cette question de la combinaison des métaux avec l'hydrogène est très étendue et donnera encore d'importants résultats.

Rappelons tout d'abord les travaux antérieurs publiés sur ce sujet.

Quelques hydrures métalliques sont connus depuis assez longtemps. C'est ainsi que Würtz, en 1844, a préparé l'hydrure de cuivre impur par la réduction aujourd'hui classique de l'acide hypophosphoreux sur une solution d'un sel de cuivre <sup>(2)</sup>.

Gay-Lussac et Thénard <sup>(3)</sup> avaient remarqué que les métaux alcalins absorbent l'hydrogène à chaud, et Troost et Hautefeuille, en 1874, ont poursuivi une série d'expériences sur ce sujet. Ils ont considéré les produits, ainsi obtenus, comme de véritables alliages de l'hydrogène avec les métaux <sup>(4)</sup>.

---

<sup>(1)</sup> H. MOISSAN, *Préparation et propriétés des hydrures de potassium et de sodium* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. XXVII, 1902, p. 349).

<sup>(2)</sup> WURTZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XI, 1844, p. 250.

<sup>(3)</sup> GAY-LUSSAC et THÉNARD, *Recherches physico-chimiques*, t. I, 1811, p. 176.

<sup>(4)</sup> TROOST et HAUTEFEUILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5<sup>e</sup> série, t. II, 1874, p. 273.

En 1891, Clemens Winckler <sup>(1)</sup>, dans un travail important, a démontré que, dans la réduction de certains oxydes par le magnésium, on pouvait souvent mettre en liberté les métaux, et que, si cette réaction se produisait dans une atmosphère d'hydrogène, il se faisait un hydrure. Mais cette préparation ne permettait pas de séparer l'hydrure de l'oxyde de magnésium. Cependant, elle a démontré nettement l'existence de quelques-uns de ces hydrures.

M. Guntz a préparé, en 1896, l'hydrure de lithium <sup>(2)</sup> par union directe des éléments lithium et hydrogène. Cette expérience est très intéressante, mais l'hydrure de lithium qu'on obtient ainsi avec facilité est un corps solide, fondu, qui, à cause de son état physique, ne se prête pas aux multiples transformations fournies par les hydrures alcalins.

En 1897, aux États-Unis, Bartlett et Rice <sup>(3)</sup> indiquèrent l'existence d'un hydrure d'argent qu'ils obtiennent par la réaction de Würtz : action de l'acide hypophosphoreux sur un sel soluble d'argent. En 1898, nous avons préparé l'hydrure de calcium  $\text{CaH}_2$  par l'union directe du calcium pur et cristallisé chauffé légèrement dans un courant d'hydrogène <sup>(4)</sup>. Quelques réactions importantes nous ont été fournies par ce composé. C'est un réducteur puissant qui, à la température de  $500^\circ$ , possède une tension de dissociation à peu près nulle. Nous avons là un corps stable qui permettait d'entreprendre l'étude d'un certain nombre de réactions.

En 1902, nous avons indiqué l'existence des hy-

---

<sup>(1)</sup> CLEMENS WINCKLER, *Bericht chem. Gesell.*, t. XXVI, 1901, p. 1973.

<sup>(2)</sup> GUNTZ, *Sur un hydrure de lithium (Comptes rendus)*, t. CXXII, 1896, p. 244).

<sup>(3)</sup> BARTLETT et RICE, *American chemical Journal*, t. XIX, 1897, p. 49.

<sup>(4)</sup> H. MOISSAN, *Recherches sur le calcium et ses composés (Ann. de Chim. et de Phys., 7<sup>e</sup> série)*, t. XVIII, 1899, p. 289).

drures de potassium, de sodium et, peu de temps après, MM. Muthmann et Kraft ont décrit <sup>(1)</sup> les hydrures de lanthane  $\text{LaH}^3$  et de cérium  $\text{CeH}^3$ .

A la suite de nos premières recherches sur les hydrures de potassium et de sodium, nous avons préparé les composés similaires du cæsium et du rubidium.

Les métaux alcalins, employés dans cette étude, ont été préparés, le rubidium par le procédé de Erdmann et Köthner <sup>(2)</sup> et le cæsium par celui de Erdmann et Menke <sup>(3)</sup>, en réduisant l'oxyde hydraté par le magnésium en poudre dans un tube de fer. Nous avons eu soin, toutefois, dans cette préparation, d'emplir, au début, l'appareil d'hydrogène sans maintenir un courant de ce gaz pendant la réduction de l'alcali et surtout pendant la distillation du métal.

*Préparation de l'hydrure de rubidium.* — Le rubidium, aussi exempt d'huile de naphte que possible, est placé dans une petite nacelle de fer disposée dans un tube de verre horizontal. Cet appareil est traversé par un courant d'hydrogène pur et sec. En utilisant l'artifice que nous avons employé précédemment pour obtenir les hydrures de potassium et de sodium <sup>(4)</sup>, c'est-à-dire en chauffant à  $300^\circ$  la partie inférieure seule du tube, on arrive facilement à condenser, sur la partie supérieure un peu moins chaude, une abondante cristallisation d'hydrure de rubidium. Dans cette expérience, le rubidium

<sup>(1)</sup> MUTHMANN et KRAFT, *An. Chem. Pharm. Lieb.*, t. CCCXXV, 1902, p. 261.

<sup>(2)</sup> ERDMANN et KÖTHNER, *Sur le bioxyde de rubidium* (*Liebig's Annalen der Chemie*, Band CCXCIV, 1897, p. 55).

<sup>(3)</sup> ERDMANN et MENKE, *Nouvelle méthode de préparation du cæsium* (New-York, *Meeting of the american chemical Society*, 28 décembre 1898; et *Journal of the american Society*, t. XXI, 1899, p. 259).

<sup>(4)</sup> H. MOISSAN, *Préparation et propriétés de l'hydrure de potassium* (*Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 18).

luit comme le potassium, et son hydrure s'obtient en cristallisé.

que cette préparation se fait avec rapidité, il faut oin d'éviter que l'hydrure ne renferme une petite é de métal entraînée sous forme de vapeurs. A cet suffit d'augmenter la pression de l'hydrogène qui e l'appareil.

*paration de l'hydrure de cæsium.* — Le cæsium bien brillant est plus difficilement maniable que le um ou le rubidium. Aussitôt qu'il est débarrassé de naphte, il prend feu à l'air.

e divise en fragments et on l'introduit dans une de fer qui est chauffée dans un courant d'hydro- prenant les précautions que nous avons indiquées us.

ombinaison du métal et de l'hydrogène se produit ne grande facilité et à peu près dans les mêmes de température que pour les autres hydrures i. Cependant, l'hydrure de cæsium est moins vo- ae celui de rubidium et il se forme une couche paisse de cristaux à la partie supérieure de la na- Dans quelques préparations, il se produisait même ôûte solide qui recouvrait le métal. Dès que l'on ensuite la température, le métal distillait brusque- t était projeté au travers de la couche d'hydrure. paration de cet hydrure est plus facile que celle des es de potassium et de sodium.

*riétés.* — L'hydrure de rubidium se présente sous de cristaux ayant l'aspect d'aiguilles prismatiques ment incolores au microscope et fournissant une rès blanche sous une certaine épaisseur. L'hydrure ium est en cristaux incolores plus aplatis et très ts. La densité de l'hydrure de rubidium est voisine celle de l'hydrure de cæsium de 2,7.

affés dans le vide à une température inférieure à

300°, ils se dissocient en hydrogène et en métal et finissent par se décomposer entièrement en fournissant un métal liquide très brillant, qui, à cette basse température, n'attaque pas le verre. Cette décomposition donne un bon procédé de préparation d'échantillons fondus et brillants de rubidium et de cæsium dans des tubes de verre.

Au contact du fluor, à la température ordinaire, les deux hydrures prennent feu, en produisant de l'acide fluorhydrique et un fluorure. L'incandescence est très vive. De même ils s'enflamment en présence du chlore froid, et, lorsque la réaction est incomplète, l'hydrure de rubidium laisse un sous-chlorure de couleur verte et l'hydrure de cæsium un résidu jaune orangé. La réaction est aussi énergique avec le brome. En présence de l'iode, il faut chauffer légèrement pour que la combinaison se produise. Elle se fait avec incandescence pour l'hydrure de cæsium.

Ces deux hydrures prennent feu dans l'oxygène à la température ordinaire. L'incandescence est très vive et le tube de verre dans lequel se produit la réaction est brisé le plus souvent. Ils s'enflamment de même dans l'air atmosphérique avec production d'oxyde.

Au contact du soufre en fusion, les deux hydrures deviennent incandescents en produisant un sulfure alcalin.

Au contact du phosphore liquide et sec, légèrement chauffé, ces hydrures sont attaqués sans incandescence et fournissent un phosphure décomposable, lui aussi, par l'eau froide avec production d'hydrogène phosphoré. A une température un peu plus élevée, l'arsenic donne une réaction semblable sans incandescence. Il se produit en particulier, avec l'hydrure de cæsium, un composé d'une belle couleur rouge.

Le carbone, le bore et le silicium ne réagissent pas sur ces hydrures à une température inférieure à celle de leur dissociation.

Les hydrures de rubidium et de cæsium décomposent



e avec rapidité et sans incandescence :



1 courant d'anhydride carbonique absolument pure de rubidium n'est pas attaqué à la température ordinaire; mais, si l'on chauffe légèrement au moyen de l'alcool, une réaction plus ou moins vive se produit suivant la vitesse du courant gazeux, sans dégagement de lumière, et l'on obtient un formiate qu'il est facile de caractériser. La réaction est identique avec l'hydrocésium.

1 courant rapide d'anhydride sulfureux, passant sur des rubidures, détermine une vive incandescence, avec dégagement de sulfure et de sulfate. Au contraire, en présence d'azote sulfureux bien sec sous pression réduite, et sans tout échauffement, il se produit un hydrosulfure que nous étudierons plus loin avec quelques détails.

Les rubidures placés dans un courant d'hydrogène ne dégagent ni sulfure et de l'hydrogène avec élévation de température, mais sans incandescence.

En présence de gaz ammoniac, ces rubidures se transforment en amidures à la température ordinaire avec dégagement d'hydrogène. Il en est de même au contact de l'acide carbonique liquéfié :



1 courant de gaz acide chlorhydrique, ces rubidures dégagent, à la température ordinaire, de l'hydrogène et un chlorure métallique.

Les rubidures de plomb et de cuivre, très légèrement chauffés au contact de ces hydrures, sont réduits avec dégagement de chaleur et mise en liberté du métal.

e. — Le dosage du métal et de l'hydrogène, dans les rubidures, peut être réalisé en chauffant avec l'oxygène le composé dans le vide, de façon à recueillir

le gaz hydrogène et à séparer le métal fondu. Cette expérience est faite dans le tube même qui sert à la préparation de l'hydrure.

Nous avons obtenu ainsi les résultats suivants. Un premier échantillon d'hydrure de rubidium nous a donné : hydrogène  $41^{\text{cm}^3},9$  (à  $0^\circ$  et à  $760^{\text{mm}}$ ), rubidium  $0,3225$ . Pour la formule  $\text{RbH}$  ( $\text{Rb} = 85,2$ ) l'hydrure correspondant à cette quantité de métal renfermait  $42^{\text{cm}^3},9$  d'hydrogène. Ces deux chiffres sont très voisins l'un de l'autre.

Une deuxième analyse a fourni : hydrogène  $115^{\text{cm}^3},4$ ; rubidium  $0,884$ . Pour la formule  $\text{RbH}$  on devrait avoir  $116^{\text{cm}^3},6$  d'hydrogène. Ces deux chiffres se confondent.

Dans un troisième essai, on a recueilli  $94^{\text{cm}^3},8$  d'hydrogène et  $0,717$  de rubidium. Le poids du rubidium, transformé en hydrure, donne théoriquement  $94^{\text{cm}^3},5$ . Ici encore, nous rencontrons une grande concordance entre les quantités trouvées expérimentalement et les chiffres théoriques.

$\text{RbH}$  est bien la formule de l'hydrure de rubidium.

Avec l'hydrure de cæsium, nous avons obtenu les chiffres suivants : hydrogène recueilli  $32^{\text{cm}^3},7$ ; métal  $0,406$  ( $\text{Cs} = 132,5$ ). Ce poids de métal à l'état d'hydrure pour la formule  $\text{CsH}$  donnerait  $34^{\text{cm}^3},4$ . La concordance, sans être aussi complète que précédemment, est encore suffisante.

Deuxième analyse : hydrogène recueilli  $99^{\text{cm}^3},8$ ; métal mis en liberté  $1^{\text{g}},17$ . Cette quantité de cæsium à l'état d'hydrure devrait donner  $99^{\text{cm}^3}$  d'hydrogène. Ce nouveau composé correspond donc à la formule  $\text{CsH}$ .

*Action de l'eau sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux.* — Cette réaction est générale. A froid, tous ces hydrures décomposent l'eau d'après l'égalité suivante :



Il semble que  $1^{\text{at}}$  d'hydrogène de l'hydrure s'unisse à  $1^{\text{at}}$  d'hydrogène de l'eau pour donner la molécule  $\text{H}^2$ .

Du reste, nous retrouverons la même forme de décomposition dans un grand nombre de réactions.

Lorsque ces hydrures sont en poudre très fine ou sous forme d'un feutrage très léger, ils peuvent prendre feu au contact d'une petite quantité d'eau.

*Action de l'acide chlorhydrique.* — Le gaz acide chlorhydrique va nous fournir une réaction semblable à la température ordinaire.

Tous ces hydrures seront décomposés par l'acide chlorhydrique gazeux



Cette réaction est totale et peut servir à établir la composition de l'hydrure. Nous l'avons utilisée pour l'analyse des hydrures de potassium, de sodium et de rubidium. Un poids déterminé d'hydrure était maintenu dans le vide, puis l'on faisait arriver un courant de gaz chlorhydrique et l'on recueillait à la trompe un mélange d'hydrogène et d'acide chlorhydrique. Ce dernier composé était séparé par de l'eau et le volume d'hydrogène recueilli correspondait à l'égalité précédente.

Après avoir fait le vide dans le tube lorsque la réaction était complète, on a pesé le sel qui restait comme résidu. Enfin, un dosage de chlore a vérifié la formule du chlorure de potassium.

Les hydrures qui sont obtenus sous forme de cristaux tenus se prêtent très bien à cette décomposition.

*Action de l'acide formique.* — La vapeur d'acide formique, passant sur un hydrure alcalin, nous fournira un formiate avec dégagement d'hydrogène



Cette réaction doit être faite à une température aussi basse que possible et sur une petite quantité d'hydrure, si l'on veut éviter que la masse noircisse et ne fournisse des produits de polymérisation.

*Action de l'ammoniac sur les hydrures.* — L'ammoniac soit gazeux, soit liquéfié, tend toujours à transformer les hydrures alcalins et alcalino-terreux en amidure d'après l'égalité



Seulement cette réaction commence à des températures très variables pour les différents hydrures. Par exemple, l'hydrure de sodium peut être séparé d'un excès de métal alcalin à la température de  $-60^\circ$  au moyen de l'ammoniac liquéfié. Ce dernier entraîne le métal sous forme de métal-ammonium et laisse l'hydrure inattaqué. Au contraire, au point d'ébullition de l'ammoniac à  $-35^\circ$ , l'hydrure réagit déjà sur l'ammoniac et se transforme plus ou moins en amidure. L'amidure de sodium est très peu soluble dans l'ammoniac liquéfié, cependant on peut obtenir des cristaux transparents en laissant l'amidure au contact de ce liquide pendant plusieurs jours.

Si l'on fait réagir le gaz ammoniac à  $200^\circ$  sur les différents hydrures alcalins ou alcalino-terreux, la transformation en amidure avec dégagement d'hydrogène est instantanée.

#### ACTION DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE SEC SUR LES HYDRURES ALCALINS. NOUVELLE SYNTHÈSE DE L'ACIDE FORMIQUE.

Nous avons indiqué précédemment que les hydrures de potassium et de sodium, légèrement chauffés, réagissent sur le gaz carbonique avec mise en liberté de carbone. La réaction, produite avec l'hydrure de potassium, lorsque ce dernier est sous forme d'une masse légère de cristaux enchevêtrés, dégage même une quantité de chaleur suffisante pour porter l'hydrure à l'incandescence.

Il nous est arrivé aussi, en transvasant de l'hydrure de sodium, d'avoir fait tomber à la température ordinaire un jet d'acide carbonique sur cet hydrure et de l'avoir vu s'enflammer de suite. Cette combustion spontanée d'un

hydrure alcalin dans le gaz carbonique méritait d'être étudiée de plus près.

Nous commençons par préparer l'hydrure de potassium en prenant les précautions nécessaires pour obtenir un produit blanc et bien cristallisé. Lorsque le tube de verre renferme environ 2<sup>de</sup> d'hydrure volatilisé sur une longueur de 10<sup>cm</sup> à 12<sup>cm</sup>, nous le laissons refroidir dans le courant d'hydrogène pur. Lorsqu'il est tout à fait froid, nous enlevons les nacelles qui renferment l'excès de métal alcalin; nous arrêtons le courant d'hydrogène et nous faisons traverser le même tube par un courant rapide d'anhydride carbonique pur séché sur un tube à chlorure de calcium. L'hydrure change aussitôt de couleur en même temps que sa température s'élève. Dans les parties les plus épaisses, la surface de l'hydrure devient presque noire, tandis que le restant de ce composé prend une teinte marron plus ou moins foncée. Il faut même avoir soin, si la température de la réaction s'élève trop, de refroidir en augmentant la vitesse du courant de gaz carbonique, ou bien en entourant le tube d'un linge mouillé. Lorsque cette première absorption est complète, on termine la réaction en chauffant très légèrement, avec une lampe à alcool, les portions d'hydrure qui ont échappé à la combinaison.

Si cette décomposition est faite en présence de l'air, aussitôt qu'elle est commencée en un point, l'oxygène intervient, brûle le produit formé et, par la chaleur dégagée, détruit immédiatement l'excès d'hydrure avec mise en liberté d'hydrogène et de potassium qui s'enflamment.

Cette action de l'anhydride carbonique sur l'hydrure de potassium ne se produit pas à  $-80^{\circ}$ . Elle commence entre  $20^{\circ}$  et  $50^{\circ}$ , et, si l'on chauffe brusquement à  $450^{\circ}$ , elle fournit des produits noirs indiquant que le premier composé formé ne peut pas subsister à cette température.

Nous avons varié la forme de cette expérience et, en

chauffant à  $225^{\circ}$ , en tubes scellés, de l'hydrure de potassium et du gaz carbonique, l'absorption de ce dernier est totale après 5 heures de chauffe et en même temps une petite quantité d'hydrogène est mise en liberté.

Si l'on recueille maintenant le composé obtenu par l'action d'un excès d'anhydride carbonique sur l'hydrure de potassium, on reconnaît que ce corps est soluble dans l'eau et qu'il présente tous les caractères d'un formiate alcalin. En effet, la solution étendue, additionnée d'un cinquième de son poids d'acide sulfurique, est distillée de façon à recueillir la moitié du volume du liquide. On ajoute au liquide restant une même quantité d'eau, puis on recommence trois fois cette distillation.

Le liquide distillé possède une réaction très nette. Il réduit une solution de bichlorure de mercure avec formation de calomel. Il précipite une solution d'acétate de plomb, et le sel formé est beaucoup plus soluble à l'ébullition qu'à la température ordinaire.

Le liquide distillé précipite immédiatement les sels d'argent et les réduit même à l'obscurité. Il décompose une solution de chlorure d'or à l'ébullition avec précipitation du métal. Il réduit une solution de permanganate de potassium à froid.

Enfin, cette solution, additionnée de carbonate de plomb, portée à l'ébullition, puis filtrée à chaud, fournit, par refroidissement, une abondante cristallisation d'aiguilles brillantes. Une petite quantité de ces cristaux chauffés dans un tube de verre avec un excès d'acide sulfurique est décomposée sans noircir, et il se dégage un gaz qui brûle avec une flamme bleue caractéristique. Ce gaz est de l'oxyde de carbone, car il ne se combine pas à une solution de potasse; il est absorbé par le sous-chlorure de cuivre en solution chlorhydrique; enfin, brûlé par l'oxygène dans l'endiomètre, il fournit son volume d'acide carbonique.

des aiguilles cristallines que nous avons recueillies présentent donc bien les caractères du formiate de plomb. Nous en ont du reste la composition, car leur analyse, dans laquelle le plomb a été dosé à l'état de sulfure, nous a donné les chiffres suivants :

|                | 1.    | 2.    | Théorie. |
|----------------|-------|-------|----------|
| Carbone.....   | 7,69  | 7,50  | 8,10     |
| Hydrogène..... | 0,77  | 0,74  | 0,7      |
| Plomb.....     | 69,40 | 69,70 | 69,50    |

Nous pouvons donc conclure que l'anhydride carbonique réagit à la température ordinaire sur l'hydruure de potassium pour donner du formiate de potassium



Cette réaction est d'autant plus intéressante que l'acide carbonique, chauffé à  $+160^\circ$ , se dédouble en anhydride carbonique et hydrogène.

Nous avons répété cette expérience avec les hydruures de sodium, de cæsium et de rubidium, et les résultats ont été identiques. La production du formiate se fait très facilement en particulier avec l'hydruure de rubidium que nous pouvons préparer en très fines aiguilles.

Dans toutes ces expériences, l'anhydride carbonique a été séché simplement avec une éprouvette pleine d'acide sulfurique ou un tube à chlorure de calcium et le gaz était amené par un tube de caoutchouc. Nous démontrons dans un autre Mémoire que, si l'on prend des précautions toutes spéciales pour dessécher absolument l'anhydride carbonique, la combinaison ne se produit plus à froid, mais bien à  $+54^\circ$ .

*Sur une nouvelle synthèse de l'acide oxalique.* — Dans les expériences précédentes, nous avons toujours cherché à éviter toute élévation de température.

Nous rappellerons, par exemple, que nous avons préparé

dans un tube de verre une très petite couche d'hydrure de potassium, puis nous avons fait passer un courant d'anhydride carbonique de façon à déterminer la combinaison entre l'hydrure et le gaz carbonique à la température ordinaire. La transformation se produit de suite sans un notable dégagement de chaleur et le composé obtenu, qui est resté blanc, traité par une solution étendue d'acide acétique, puis additionné de chlorure de calcium, ne renferme pas trace d'acide oxalique et fournit nettement tous les caractères d'un formiate.

Nous avons préparé ensuite un tube qui renfermait une quantité beaucoup plus grande d'hydrure, environ 1<sup>g</sup>. Nous ferons remarquer qu'en employant les précautions que nous avons indiquées précédemment <sup>(1)</sup>, c'est-à-dire en ne chauffant le tube qu'à sa partie inférieure, cette préparation ne demande pas plus de 8 heures.

Nous avons ensuite porté cet hydrure à la température de + 80° et nous avons fait arriver un courant de gaz carbonique sec. La combinaison se produit avec un grand dégagement de chaleur. Lorsque la masse de l'hydrure est un peu forte, non seulement la couleur de ce composé devient plus foncée, mais la surface se recouvre d'une petite couche noire. En reprenant ensuite par une solution d'acide acétique, comme précédemment, il est facile de démontrer que l'hydrure a été transformé en un mélange de formiate et d'oxalate de potassium.

Après traitement de la liqueur par le chlorure de baryum, on recueille avec soin le résidu insoluble, qui est lavé par décantation. On additionne ensuite ce précipité d'une quantité d'acide sulfurique insuffisante pour produire la décomposition complète du sel. Après filtration, le liquide évaporé laisse déposer des prismes dont la forme

---

<sup>(1)</sup> H. MOISSAN, *Préparation et propriétés des hydrures de potassium et de sodium* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. XXVII, 1902, p. 349).



ique, au microscope, avec ceux qui sont fournis par la cristallisation d'acide oxalique.

Les cristaux obtenus par cette décomposition du sel ne sont pas efflorescents; ils sont solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, et presque insolubles dans l'éther sec. Ils fondent à  $+ 98^{\circ}$ . Chauffés avec l'acide sulfurique, ils fournissent un dégagement formé d'un mélange à parties égales d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique.

La solution aqueuse, traitée par le nitrate de calcium, donne un précipité blanc cristallin, insoluble dans l'acide acétique. Elle réduit le chlorure d'or avec dépôt d'or; elle fournit, avec le sulfate de fer, un précipité blanc. La dissolution concentrée dissout le bleu de

prussiate, additionnée d'une très petite quantité d'acide uranique, ne s'altère pas à l'obscurité, et fournit un dégagement d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique. Enfin, cette solution, traitée par l'azote, donne un composé blanc qui, séché, résiste à l'action de la chaleur.

Les caractères qualitatifs ont été confirmés par l'analyse élémentaire du composé obtenu qui nous a donné : carbone 98 pour 100, hydrogène 4,99.

La formule calculée pour  $C^2O^4H^2, 2H^2O$  fournirait : carbone 19,04, hydrogène 4,76, oxygène 76,20.

Ces caractères démontrent bien la formation d'acide formique et de potassium dans cette réaction,



La formule a été vérifiée, d'ailleurs, par le dégagement d'hydrogène qui doit correspondre à la quantité d'acide formique recueilli. Dans une de nos expériences, nous avons obtenu de l'acide formique et l'acide oxalique, et nous avons obtenu de l'acide oxalique 0,5,053 (en acide hydraté), acide for-

mique 0<sup>6</sup>, 051. L'hydrogène mis en liberté a été recueilli et mesuré. Son volume était de 9<sup>cm³</sup>, 20. La quantité théorique, qui aurait dû se produire d'après l'équation précédente, est de 9<sup>cm³</sup>, 36. Cette concordance nous indique que la réaction est totale et qu'il ne se forme pas d'autre composé en quantité appréciable. Du reste, lorsque la température ne dépasse pas 100° à 150°, le liquide que l'on obtient est peu coloré. Si la réaction se fait vers 200° on recueille, après dissolution, un liquide plus foncé.

La synthèse de l'acide oxalique a déjà été réalisée par différents chimistes, soit en traitant le cyanogène par l'eau (Wöhler), ou en oxydant le glycol éthylénique (Wurtz), soit par l'oxydation du carbone par l'acide chromique (M. Berthelot). Nous rappellerons aussi que M. Drechsel a obtenu de l'oxalate de sodium en chauffant à 350° l'amalgame de sodium dans un courant d'anhydride carbonique.

Nous n'avons pas poursuivi l'étude de cette réaction au delà de cette température, parce que le phénomène devient alors beaucoup plus complexe, et qu'elle a déjà été partiellement étudiée par MM. Merz et Weith, qui ont réalisé la transformation partielle du formiate acide de sodium en oxalate, en chauffant rapidement ce composé à + 440°.

Les mêmes expériences, répétées avec l'hydrure de sodium, nous ont donné des résultats identiques.

*Action de l'oxyde de carbone sur l'hydrure de potassium.* — Si nous portons à la température de +150° un tube scellé rempli d'oxyde de carbone et contenant de l'hydrure de potassium, on voit, après 2 heures de chauffe, l'hydrure prendre une légère teinte jaune. Si l'on ouvre alors le tube sur la cuve à mercure, on reconnaît que le volume n'a diminué que de 3<sup>cm³</sup>, soit  $\frac{1}{8}$  du volume total. Si l'on répète la même expérience pendant un temps plus long, la coloration de l'hydrure augmente,

is la combinaison est toujours très lente à se produire, la transformation superficielle des cristaux limite de plus la réaction. Il en est de même à la température de  $+210^{\circ}$ . Pour que la réaction se produise plus rapidement, il faut atteindre la température même de formation de l'hydruure de potassium, c'est-à-dire environ  $350^{\circ}$ . Nous avons donné à cette expérience la forme suivante. On fait passer dans la partie horizontale d'une cloche courbe une petite nacelle contenant des filaments de potassium. La cloche est aussitôt remplie d'hydrogène pur et sec, puis portée sur la cuve à mercure où l'on enlève les  $\frac{2}{3}$  de l'hydrogène pour les remplacer par de l'oxyde de carbone. On chauffe ensuite la cloche courbe avec précaution, de façon à produire de l'hydruure de potassium; en 30 ou 40 minutes, l'absorption du mélange gazeux est presque complète. Nous faisons alors arriver dans la cloche une nouvelle quantité d'un mélange de 1<sup>vol</sup> d'hydrogène et de 2<sup>vol</sup> d'oxyde de carbone. Il est facile, en 2 heures, de faire absorber ainsi 100<sup>cm</sup>³ à 250<sup>cm</sup>³ de gaz.

Lorsque l'expérience est terminée, on laisse refroidir la cloche courbe, on enlève le mercure, puis on retire la nacelle et l'on voit qu'au-dessus du métal alcalin, il s'est formé un mélange de carbone et d'aiguilles cristallines fermant plus ou moins d'hydruure de potassium. En traitant par l'eau le résidu, puis en filtrant, on obtient un liquide qui présente tous les caractères mentionnés plus haut du formiate de potassium. Ce liquide ne renferme pas d'oxalate.

Cette formation de formiate alcalin est toujours accompagnée d'un dépôt de charbon. Elle est représentée par l'équation suivante :



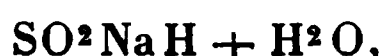
Ces expériences ont pu être répétées avec l'hydruure de

sodium. Elles fournissent donc une méthode nouvelle de synthèse de l'acide formique qui vient s'ajouter à celles que l'on connaissait déjà et, en particulier, à la fixation remarquable de l'oxyde de carbone par la potasse, indiquée, dès 1855, par M. Berthelot <sup>(1)</sup>.

ACTION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX SUR LES HYDRURES ALCALINS  
ET ALCALINO-TERREUX. SYNTHÈSE DES HYDROSULFITES.

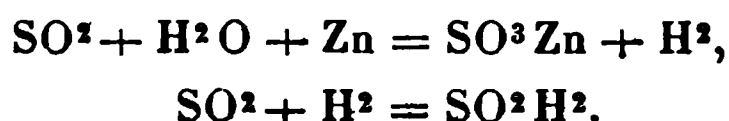
Schœnbein avait remarqué qu'une solution aqueuse d'acide sulfureux produit, au contact du zinc, un liquide qui possède la propriété curieuse de décolorer l'indigo et la teinture de tournesol <sup>(2)</sup>. En 1869, Schützenberger <sup>(3)</sup>, dans un très intéressant Mémoire, a démontré qu'il se produisait, dans ces conditions, un sel de zinc d'un nouvel acide du soufre auquel il donna le nom d'*acide hydrosulfureux*.

Schützenberger, en étudiant cette réaction, a préparé un sel bien cristallisé, l'hydrosulfite de sodium, auquel il assigna la formule



formule correspondant à l'acide  $\text{SO}^2\text{H}^2$ .

D'après ce savant, cet acide se produisait suivant les réactions



En 1880, M. Bernthsen <sup>(4)</sup>, ayant repris l'étude de

<sup>(1)</sup> BERTHELOT, *Transformation de l'oxyde de carbone en acide formique* (*Comptes rendus*, t. XLI, 1855, p. 355, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XLVI, p. 477).

<sup>(2)</sup> SCHÖNBEIN, *Journal für praktische Chemie*, t. LXI, p. 193.

<sup>(3)</sup> SCHÜTZENBERGER, *Sur un nouvel acide du soufre* (*Comptes rendus*, t. LXIX, p. 196, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4<sup>e</sup> série, t. XX, p. 351).

<sup>(4)</sup> BERNTHSEN, *Berichte*, t. XIII, p. 2277, et *Ann. der Chem.*, t. CCVIII, p. 142 et t. CCXI, p. 285.

estion, émit des doutes sur la formule de l'hydrosulfite de sodium. Schützenberger répondit par la publication de nouvelles analyses et maintint ses conclusions <sup>(1)</sup>. Pour poursuivre ses expériences, M. Bernthsen <sup>(2)</sup> adopta comme formule du sel de sodium de ce nouvel anhydride,  $\text{NaSO}^2$ , ou plutôt, en doublant la formule,  $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4$ . À propos de cette discussion, différents auteurs entreprirent des recherches sur ce sujet. M. Grossmann <sup>(3)</sup>, Prud'homme <sup>(4)</sup> admirent la formule de Schützenberger.

Bernthsen et Bazlen reprirent ensuite l'étude de la formation de l'hydrosulfite de sodium et, par une nouvelle modification (addition d'une quantité d'acide libre, égale à la moitié de celle que renferme le sel), ils obtinrent ce sel en abondance, sous forme de beaux cristaux. Après en avoir fait une analyse soignée, ils ont maintenu la formule indiquée précédemment par M. Bernthsen <sup>(5)</sup>.

Plus récemment, en 1899, M. Arnold Nabl, poursuivant les recherches indiquées par Schützenberger dans son *Mémoire sur les Annales de Chimie et de Physique*, a préparé l'hydrosulfite de zinc par l'action de l'anhydride sulfurique en solution dans l'alcool sur la poussière de zinc. L'étude de cet hydrosulfite le conduisit à la formule

adoptionnée, cette discussion portait sur le choix à faire entre les deux formules




---

SCHÜTZENBERGER, *Sur l'hydrosulfite de soude* (*Comptes rendus*, t. LXXII, 1881, p. 875).

BERNTHSEN, *Sur la composition de l'hydrosulfite de soude et de l'hydrosulfureux* (*Comptes rendus*, t. XCII, 1881, p. 74).

GROSSMANN, *Journ. of the Soc. of Chem. Indust.*, 1898, p. 1109 et 1151.

PRUD'HOMME, *Bull. Soc. de Mulhouse*, 1899, p. 216.

BERNTHSEN et BAZLEN, *Berichte*, t. XXXIII, 1900, p. 125.

Ce choix, du reste, est assez difficile à établir au moyen d'une analyse, par suite du poids peu élevé d'une molécule d'hydrogène.

Nous avons pensé que les réactions nouvelles, présentées par les hydrures alcalins, pourraient nous aider à résoudre cette question, en nous appuyant non plus sur le poids de l'hydrogène, mais sur son volume. Toutes les réactions dans lesquelles l'hydrogène peut être mesuré en volume prennent de suite une exactitude très grande.

Nous venons de démontrer que l'anhydride carbonique se fixait, à la température ordinaire, sur les hydrures alcalins pour donner un formiate (<sup>1</sup>)



Par analogie, nous avons fait réagir l'anhydride sulfureux sur l'hydrure de potassium.

A la température de  $-74^\circ$ , l'anhydride sulfureux ne réagit pas sur l'hydrure de potassium ou, du moins, si la réaction commence, elle est très vite limitée par la formation d'une couche mince de sel insoluble dans l'anhydride sulfureux liquide.

Lorsque l'on condense de l'anhydride sulfureux liquide dans un tube renfermant de l'hydrure de potassium à une température de  $-40^\circ$ , il se produit, après quelques instants de contact, une détonation violente. Cette explosion est accompagnée d'une flamme.

Pour modérer la réaction, nous avons fait arriver lentement un courant de gaz anhydride sulfureux sur l'hydrure de potassium, dans le tube même où ce composé avait été préparé. La combinaison se produit à la température ordinaire, l'hydrure s'échauffe beaucoup, souvent même devient incandescent. Si l'élévation de température n'a pas été trop grande, on démontre facilement qu'il s'est

---

(<sup>1</sup>) MOISSAN, *Sur une nouvelle synthèse de l'acide formique* (*Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 261).

H. MOISSAN.

: dans ces conditions un mélange d'hydrosulfite, de e et de sulfure alcalin. En opérant avec lenteur, on éviter la production du sulfate et du sulfure.

#### HYDROSULFITE DE POTASSIUM.

*éparation.* — Pour obtenir cet hydrosulfite anhydre, end le tube de verre dans lequel l'hydrure de potas- a été préparé par le procédé que nous avons décrit demment (<sup>1</sup>), et l'on fait arriver dans ce tube l'anhy- sulfureux sous pression réduite ou à la pression phérique, à la condition de l'avoir dilué dans son e volume d'hydrogène. La réaction se poursuit alors nent à la température ordinaire, avec un léger dégag- at de chaleur, mais sans incandescence. La décompo- n'est complète qu'après 50 ou 60 heures environ. obtient ainsi un sel blanc qui, repris par une petite ité d'eau exempte d'oxygène, fournit, par simple ration à l'abri de l'air, de fines aiguilles transparentes petits cristaux aciculaires groupés en étoiles.

*opriétés.* — Le sel formé par l'action de l'anhydride eux sur l'hydrure de potassium, dissous dans de bouillie saturée de gaz azote, puis acidulé par ues gouttes d'acide chlorhydrique, nous fournit, à de l'air, les réactions suivantes :

Réduction du sulfate de cuivre ammoniacal avec for- n de cuivre et d'hydrure de cuivre à la température 30°.

Décoloration de l'indigo et de la teinture de tourne- les solutions, par agitation avec l'air, reprennent à leur teinte primitive.

---

MOISSAN, *Préparation et propriétés de l'hydrure de potassium* *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 18). — *Préparation et pro- de l'hydrure de sodium* (*Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902,

3° Le chlorure mercurique est ramené à l'état de chlorure mercurieux à froid, avec un faible dépôt gris de mercure métallique.

4° L'azotate d'argent, le chlorure d'or et le chlorure de platine sont réduits à la température ordinaire avec dépôt instantané de métal.

5° Avec une solution d'acide chlorhydrique au cinquième, la liqueur devient jaune sans dépôt de soufre.

6° Une solution de ce sel absorbe l'oxygène à froid avec rapidité.

7° Réduction instantanée du permanganate.

Toutes ces propriétés répondent bien à celles d'un hydrosulfite alcalin.

*Synthèse et analyse.* — Un tube de verre contenant de l'hydrure de potassium et rempli de gaz hydrogène est pesé. Puis on fait agir lentement le gaz sulfureux sous pression réduite pendant un temps suffisant pour que la réaction soit complète (<sup>1</sup>). Lorsque la réaction est terminée, on fait passer un courant d'hydrogène et l'on pèse le tube. L'augmentation du poids donne la quantité d'anhydride sulfureux fixé par l'hydrure en tenant compte de la perte d'hydrogène.

On lave ensuite le tube de verre à l'eau bouillie et, après l'avoir bien desséché, il est pesé de nouveau, plein d'hydrogène. On obtient ainsi par différence le poids de l'hydrure mis en réaction.

Après cette synthèse, on procède à l'analyse de la solution, qui est tout d'abord oxydée par l'acide azotique. Le soufre est dosé à l'état de sulfate de baryum et le potas-

---

(<sup>1</sup>) Si la réaction n'est pas complète, on peut faire le vide dans le tube en verre après l'avoir pesé plein d'hydrogène, puis dissoudre lentement le sel dans l'eau. L'hydrure non attaqué fournit alors de l'hydrogène  $\text{KH} + \text{H}^2\text{O} = \text{KOH} + \text{H}^2$ . Au moyen du volume d'hydrogène dégagé on peut calculer le poids d'hydrure qui n'est pas entré en réaction.



us forme de sulfate neutre. Nous avons obtenu les suivants :

|             | 1.    | 2.    | 3.    | Théorie                  |                       |
|-------------|-------|-------|-------|--------------------------|-----------------------|
|             |       |       |       | pour<br>$K^2H^2S^2O^4$ . | pour<br>$K^2S^2O^4$ . |
| synthèse .. | 31,17 | 31,13 | »     | 30,77                    | 31,07                 |
| synthèse .. | 37,77 | 37,93 | »     | 37,50                    | 37,86                 |
| analyse ... | 30,76 | 30,85 | 30,93 | »                        | »                     |
| analyse ... | 38,51 | 38,49 | »     | »                        | »                     |

analyses rapprochent l'hydrosulfite préparé par synthèse l'hydrosulfite de Bernthsen. Mais, pour qu'il ne y eût aucun doute sur l'établissement de cette formule, il était indispensable de recueillir l'hydrogène qui devait se dégager dans la réaction. A cet effet, nous nous sommes tout d'abord, que, par l'action de l'anhydride sulfureux absolument sec sur l'hydrure de potassium, il se dégagait bien de l'hydrogène et que son volume était d'autant plus grand que le poids de l'hydrure mis en réaction était plus élevé.

Pour déterminer la réaction d'une façon complète, nous avons fait circuler, au moyen d'une trompe à mercure, un volume de gaz sulfureux au travers d'un tube de porcelaine contenant un poids déterminé d'hydrure de potassium. Dans ce circuit, se trouvait une cloche à robinet graduée de haut qui permettait, à un moment donné, d'arrêter et de recueillir les gaz. La durée de l'expérience varia entre 36 et 60 heures. A la fin de l'expérience, le gaz, recueilli à la trompe, était porté sur la cuve à mercure, et l'excès d'anhydride sulfureux était absorbé par la potasse. Le gaz restant était de l'hydrogène pur, ce que la combinaison eudiométrique l'a établi. De la première partie de l'expérience, nous pouvons conclure, dans la réaction lente de l'anhydride sulfureux sur l'hydrure de potassium, il se dégage un volume d'hydrogène sensiblement égal à la moitié du volume de

gaz sulfureux absorbé. La formule de M. Bernthsen se trouve ainsi complètement vérifiée.

Mais cette expérience a été exécutée d'une façon plus précise. Le tube à hydrure, après fixation de l'acide sulfureux, a été pesé à nouveau et nous a donné les résultats que nous indiquons ci-dessous :

*Première expérience.* — Anhydride sulfureux absorbé, 0<sup>g</sup>,835, soit 285<sup>cm³</sup>; hydrogène dégagé, 140<sup>cm³</sup> à 0° et à 760<sup>mm</sup>; hydrure de potassium mis en réaction, 0<sup>g</sup>,622. D'après la quantité d'hydrure, l'anhydride absorbé aurait dû être de 0<sup>g</sup>,8352 et l'hydrogène dégagé 146<sup>cm³</sup> pour satisfaire à l'égalité



*Deuxième expérience.* — Anhydride sulfureux absorbé, 0<sup>g</sup>,376, soit 129<sup>cm³</sup>; hydrogène dégagé, 63<sup>cm³</sup> à 0° et à 760<sup>mm</sup>; hydrure mis en réaction, 0<sup>g</sup>,2369. D'après la quantité d'hydrure, l'anhydride absorbé aurait dû être 0<sup>g</sup>,3789 et l'hydrogène dégagé 66<sup>cm³</sup>.

Une *troisième expérience* a donné des résultats identiques : anhydride sulfureux absorbé, 1<sup>g</sup>,157, soit 395<sup>cm³</sup>; hydrogène dégagé 199<sup>cm³</sup> à 0° et à 760<sup>mm</sup>; hydrure mis en réaction, 0<sup>g</sup>,7145. D'après la quantité d'hydrure, l'anhydride absorbé aurait dû être 1<sup>g</sup>,1432 et l'hydrogène dégagé 201<sup>cm³</sup>,98.

*Hydrosulfite de sodium.* — L'anhydride sulfureux réagit plus énergiquement sur l'hydrure de sodium que sur l'hydrure de potassium. Si l'on n'a pas soin de diluer l'anhydride sulfureux dans l'hydrogène, il se produit toujours une quantité notable de sulfure et de sulfate.

Lorsque l'on reprend par une petite quantité d'eau bouillie l'hydrosulfite de sodium anhydre, on obtient tout d'abord des prismes bien cristallisés ou des houppes soyeuses assez longues. On rencontre aussi dans la solution, lorsqu'elle est saturée, de petits prismes surmontés

pyramides, mais le lendemain ces  
l'on ne trouve plus que des aiguill  
le  $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4, 2\text{H}^2\text{O}$ . Ce sel présen  
uctrices des hydrosulfites.

L'analyse, faite par la méthode qu  
cédemment, nous a donné les chi

|                     | 1.    | 2.    |
|---------------------|-------|-------|
| par synthèse.....   | 36,65 | 36,68 |
| a par synthèse..... | 26,23 | 26,29 |
| par analyse.....    | 36,66 | 36,61 |
| a par analyse.....  | 26,96 | 27,00 |

*Hydrosulfite de lithium.* — L'hy  
de même sur le gaz sulfureux, m  
plus délicate que celle des hydro  
le sodium. La réaction est très le  
inaire et l'on doit chauffer légèrem  
c l'anhydride sulfureux, sous pres  
nce déjà à se produire du sulfure  
La solution d'hydrosulfite de lithi  
uit le permanganate et les sels d'a  
e. Elle présente toutes les réactio  
ite synthèse de l'hydrosulfite de l  
c départ d'hydrogène.

*Hydrosulfite de calcium.* — La  
c l'hydrure de calcium; mais, pour  
est indispensable de faire agir l'  
bord très lentement sous pressio  
nt d'augmenter la pression jusqu'  
viron la pression atmosphérique.

L'hydrosulfite de calcium est solu  
le toutes les propriétés réductrice.

*Hydrosulfite de strontium.* — G  
Henri Gautier, qui a bien voulu p

tion quelques échantillons d'hydrure de strontium, nous avons pu obtenir cet hydrosulfite par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'hydrure. Il est utile de porter lentement l'hydrure jusqu'à la température de  $70^{\circ}$  et de le maintenir longtemps dans un courant d'anhydride sulfureux sous une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Le contenu du tube, repris par l'eau bouillie, saturée d'azote, nous a fourni une solution très réductrice. Elle décolorait immédiatement le sulfate d'indigo, qui reprenait ensuite sa teinte par simple oxydation à l'air. Elle réduisait aussi le sulfate de cuivre ammoniacal avec précipitation d'hydrure mélangé de cuivre.

Enfin, comme les solutions précédentes, elle réduisait le chlorure mercurique en chlorure mercureux et précipitait les métaux des solutions d'azotate d'argent, des sels d'or et de platine.

Cette synthèse de l'hydrosulfite de strontium par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'hydrure se produisait aussi avec mise en liberté d'hydrogène.

#### ACTION DE L'HYDRURE DE POTASSIUM SUR L'IODURE D'ÉTHYLE. NOUVELLE PRÉPARATION DE L'ÉTHANE.

Les hydrures alcalins peuvent être aussi employés comme hydrogénants dans les réactions de la Chimie minérale et de la Chimie organique. Ils peuvent agir de différentes façons ; nous donnerons, comme exemple, l'action de l'hydrure de potassium sur l'iodure d'éthyle.

Nous avons préparé dans un tube de verre 1<sup>er</sup> environ d'hydrure de potassium, en chauffant vers  $360^{\circ}$  du potassium dans un courant d'hydrogène. Lorsque la réaction est terminée, on laisse refroidir le tube, on enlève les nacelles de fer qui renfermaient le métal alcalin, puis, sans arrêter le courant d'hydrogène, on fait glisser, en dessous de l'hydrure alcalin, une petite ampoule fermée

contenant de l'iodure d'éthyle pur et sec. Le tube est ensuite scellé à l'une de ses extrémités et l'on fait le vide dans le tube au moyen d'une trompe à mercure. On ferme enfin la partie supérieure par un trait de chalumeau.

Il suffit ensuite d'agiter légèrement le tube scellé pour casser la pointe de l'ampoule, et bientôt l'hydrure de potassium s'imbibe d'iodure d'éthyle. Aucune réaction ne se produit à froid. On porte le tube scellé dans un bain d'huile et on le maintient six heures à une température de  $180^{\circ}$  à  $200^{\circ}$ .

La partie inférieure du tube refroidi est ensuite plongée dans de l'air liquide. Le carbure d'hydrogène gazeux qui s'est produit et l'iodure d'éthyle prennent rapidement l'état solide. On engage alors la pointe du tube dans un tube épais de caoutchouc mis en communication avec une trompe, on fait le vide, on casse la pointe et l'on recueille sur le mercure  $10^{\text{cm}^3}$  à  $15^{\text{cm}^3}$  d'hydrogène qui n'est pas liquéfiable à la température d'ébullition de l'air liquide <sup>(1)</sup> et qui provient d'un commencement de dissociation de l'hydrure. Lorsque le vide est fait dans le tube scellé, on le laisse revenir lentement à une température de  $-80^{\circ}$  et l'on recueille à la trompe le gaz qui se dégage. Dans nos expériences, nous obtenions de  $150^{\text{cm}^3}$  à  $250^{\text{cm}^3}$  de gaz par tube scellé. En résumé, nous avons appliqué à une réaction de chimie organique la méthode de fractionnement <sup>(2)</sup> que nous avons décrite en novembre 1901.

Le gaz est transporté sur la cuve à mercure et il est traité par plusieurs centimètres cubes d'alcool bouilli pour entraîner la petite quantité de vapeurs d'iodure d'éthyle émise à la température de  $-80^{\circ}$ . Le gaz décanté est purifié des vapeurs d'alcool par de l'eau bouillie,

---

<sup>(1)</sup> Ce procédé permet de séparer avec facilité l'hydrogène qui peut se produire dans les réactions de Chimie organique.

<sup>(2)</sup> *Sur une nouvelle méthode de manipulation des gaz liquéfiés en tubes scellés* (Comptes rendus, t. CXXXIII, 1901, p. 768).

enfin séché pendant 24 heures au contact de fragments de chlorure de calcium fondu.

Après la réaction, l'iodure d'éthyle restant, si l'on a employé ce composé en excès, est complètement incolore; il n'y a pas eu d'iode mis en liberté. Il n'y a pas non plus de mise en liberté de carbone ou de produits de pyrogénéation, car l'hydrure en excès et l'iodure de potassium formé restent blancs.

Le gaz que l'on obtient ainsi est de l'éthane pur. La réaction peut être représentée par l'égalité suivante :



Pour démontrer que nous obtenions bien de l'éthane dans cette expérience, nous avons fait les réactions suivantes : ce gaz, qui possède une odeur éthérée, brûle dans un tube de petit diamètre avec une flamme bleue et dans une éprouvette plus large avec une flamme blanche peu éclairante. Il est insoluble dans l'eau, il n'est pas absorbé par le brome ou par l'acide sulfurique fumant.

Sa densité, déterminée au moyen de l'appareil de MM. H. Moissan et H. Gautier, a été trouvée égale à 1,041. La densité théorique serait 1,038 et la densité de l'éthane, déterminée par Kolb, était de 1,075.

Enfin, brûlé dans l'eudiomètre, il nous a donné exactement la composition de l'éthane. Nous indiquerons les analyses suivantes :

|                            | 1.              | 2.              | 3.              | 4.              | 5.              |
|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                            | cm <sup>3</sup> | cm <sup>3</sup> | cm <sup>3</sup> | cm <sup>3</sup> | cm <sup>3</sup> |
| Gaz primitif.....          | 2,2             | 1,35            | 2,3             | 1,95            | 1,63            |
| Oxygène combiné.           | 8,1             | 4,65            | 8,25            | 6,90            | 6,00            |
| CO <sup>2</sup> formé..... | 4,4             | 2,60            | 4,60            | 3,85            | 3,3             |
| Contraction.....           | 5,7             | 3,7             | 5,95            | 5,00            | 4,35            |

Théoriquement, l'éthane brûlé par un excès d'oxygène, doit donner le double de son volume d'acide carbonique et produire une contraction de 55,55 pour 100, ce qui s'est trouvé réalisé dans toutes nos analyses.

Cette nouvelle méthode de préparation fournit donc du az éthane très pur.

*Action de l'hydrure de potassium sur le chlorure de méthyle.* — En prenant les mêmes précautions, nous avons pu faire réagir l'hydrure de potassium sur le chlorure de méthyle et préparer du gaz méthane



La réaction est identique à la précédente; seulement il faut chauffer un peu plus longtemps et diminuer le poids d'hydrure de potassium mis en réaction, parce que le méthane se comprime plus difficilement que l'éthane.

Le tube scellé, après avoir été chauffé 8 heures à  $+180^\circ$ , était refroidi dans l'air liquide, et le fractionnement était poursuivi comme précédemment. En faisant le vide dans le tube, on enlevait une petite quantité d'hydrogène, puis on recueillait le méthane qui était ensuite débarrassé des vapeurs de chlorure de méthyle par l'alcool bouilli, et des vapeurs d'alcool par l'eau bouillie.

Le gaz, séché sur du chlorure de calcium fondu, n'était pas absorbé par le brome, par l'acide sulfurique fumant, ni décomposé par une solution concentrée de permanganate. Additionné du double de son volume de chlore et mis au contact d'une flamme, il produisait de l'acide chlorhydrique et un dépôt de noir de fumée. Enfin, il donnait, par combustion avec l'oxygène, dans l'eudiomètre, son volume d'acide carbonique et une contraction très voisine de deux tiers.

|                            | 1.   | 2.   |
|----------------------------|------|------|
| Gaz primitif.....          | 2,25 | 1,8  |
| Oxygène combiné.....       | 4,70 | 3,07 |
| CO <sup>2</sup> formé..... | 2,25 | 1,75 |
| Contraction.....           | 4,70 | 3,75 |

Les propriétés et l'analyse de ce gaz démontrent qu'il est formé de méthane pur.

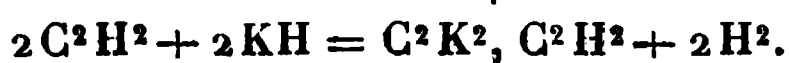
En résumé, l'hydrure de potassium réagit sur l'iodure d'éthyle et le chlorure de méthyle en fixant de l'hydrogène sur ces composés et en enlevant l'iode ou le chlore sous forme de composé binaire, iodure ou chlorure alcalin. Cette réaction se fait en tube scellé entre 180° et 200° avec la plus grande régularité sans dépôt de charbon et sans mise en liberté d'iode ou de chlore.

*Action du cyanogène.* — En faisant arriver un courant de gaz cyanogène sec sur un hydrure alcalin, à la température ordinaire, une réaction énergique se produit de suite. Il se forme du cyanure de potassium et de l'acide cyanhydrique



L'hydrure est disposé dans un tube de verre horizontal et, si l'on fait passer le gaz dans un petit barboteur contenant de l'eau distillée, il est facile de démontrer la présence de l'acide cyanhydrique par la réaction de l'azotate d'argent et par celle du bleu de Prusse. De plus, la formation du cyanure de potassium dans le tube peut être démontrée avec facilité. Enfin, les dosages du cyanogène dans le cyanure alcalin et dans l'acide cyanhydrique établissent l'égalité précédente.

*Action de l'acétylène.* — Le gaz acétylène réagit à la température ordinaire sur l'hydrure de potassium ou de sodium et, lorsque ces derniers sont en fines aiguilles, la réaction est assez violente pour produire des phénomènes de décomposition avec dépôt de charbon. Si, au contraire, l'hydrure est moins poreux ou, si le gaz acétylène agit sous pression réduite, la combinaison se produit plus lentement et suit dès lors une marche régulière. Il se forme un composé de carbure et d'acétylène en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène





Cette égalité est facile à vérifier par le volume d'hydrogène dégagé et par l'augmentation de poids du tube à hydrure.

La réaction de l'acétylène sur les hydrures de rubidium et de cæsium est plus-énergique encore que les précédentes. Il faut refroidir légèrement le tube à hydrure pour que la décomposition soit modérée.

Comme nous venons de le faire remarquer, l'état physique de l'hydrure intervient dans la réaction et, parfois, il faudra chauffer légèrement pour la déterminer.

Cette réaction est importante, parce qu'elle nous permet de passer facilement des hydrures aux carbures. En effet, lorsque nous avons obtenu l'acétylure acétylénique  $C^2K^2$ ,  $C^2H^2$ , il suffit de chauffer légèrement ce dernier pour lui enlever l'acétylène et il reste le carbure de potassium  $C^2K^2$ .

En partant des hydrures de cæsium, de rubidium, de potassium, de sodium, de lithium et de calcium, nous obtenons les carbures correspondants.

Nous verrons, dans un autre Mémoire, qu'une trace d'eau peut abaisser la température de la combinaison, de même que pour la synthèse des formiates alcalins.

Ces dernières réactions se produisent avec facilité. Il ne faut pas oublier cependant que les hydrures sont assez dangereux à manier et qu'ils fournissent souvent des réactions violentes. Lorsque, dans ces recherches, nous avons fait réagir les hydrures sur les composés chlorés des métalloïdes, nous avons eu de nombreuses explosions.

#### SUR LA NON-CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES HYDRURES MÉTALLIQUES.

Nous avons condensé dans un tube de verre une couche épaisse et parfaitement blanche d'hydrure cristallisé de potassium. Le poids de cet hydrure, répandu sur 5<sup>cm</sup> de longueur, était supérieur à 1<sup>g</sup>. Deux fils de platine avaient

été disposés au préalable au travers du tube de verre perpendiculairement à son axe. Le tube à hydrure plein d'hydrogène avait été scellé aussitôt préparé et le composé n'avait eu aucun contact avec l'air atmosphérique.

Nous avons mis alors les deux fils métalliques en communication avec les conducteurs électriques d'un pont de Wheatstone et nous avons reconnu que cet hydrure de potassium ne conduisait aucunement le courant électrique.

Cette expérience a été répétée avec l'hydrure de sodium, l'hydrure de rubidium et l'hydrure de cæsium. Les résultats ont été identiques; tous ces hydrures ne conduisent pas le courant.

On pourrait objecter que l'hydrure ainsi tassé sur le tube, par condensation, est formé de petits cristaux séparés ne permettant pas le passage du courant. Il en est ainsi dans le tube contenant des poudres métalliques grossières dont la surface est plus ou moins recouverte d'oxyde et de matières grasses. Mais nous ferons remarquer que, regardée au microscope, la couche d'hydrure de potassium formait une masse absolument homogène et d'une continuité parfaite.

Quoi qu'il en soit, nous avons alors préparé, par l'union directe du métal et de l'hydrogène, dans une nacelle de fer, de l'hydrure de calcium qui était fondu, transparent et homogène. Nous avons obtenu dans les mêmes conditions de l'hydrure de lithium. Dans ces deux préparations, nous avons pris soin que la transformation du métal en hydrure fût complète. En plaçant une de ces nacelles sur un circuit métallique relié à un galvanomètre, on peut appuyer fortement une surface métallique traversée par un courant sur cet hydrure fondu et rien ne passe au travers de l'hydrure.

Au contraire, si l'on touche le bord de la nacelle de fer avec le même conducteur, le courant passe aussitôt. Les

de calcium et de lithium fondus ne conduisent durant. Nous ajouterons même que, s'ils n'attirent si facilement l'humidité de l'air en se décomposant, ils pourraient servir de corps isolants.

Les expériences conduisent à cette conclusion : que l'hydrogène n'est pas comparable aux métaux, et que les corps métalliques ne peuvent être assimilés à des métaux définis dont ils n'ont ni l'aspect ni les propriétés. La liquéfaction de l'hydrogène, par M. Dewar, prouve que ce corps se rapproche plutôt de l'oxygène ou du mercure, du cæsium ou du gallium. De l'hydrogène liquéfié, de même que les hydrures métalliques, ne conduit pas le courant électrique. M. Dewar a constaté cela d'une façon très nette.

Les combinaisons dont nous venons de parler, l'hydrogène s'éloigne beaucoup des métaux et se rapproche plutôt des métalloïdes.

*Usages.* — En résumé, les hydrures de cæsium et de potassium peuvent être obtenus avec facilité, sous forme de cristaux transparents, dans les mêmes conditions que les chlorures de potassium et de sodium.

Les hydrures alcalins et alcalino-terreux sont des corps énergiques ; ils décomposent l'eau à froid avec dégagement d'hydrogène



Ils décomposent de même les hydracides



ou les acides formiques



ou le cyanure d'azote



Chauffés très légèrement en présence d'anhydride carbonique, ils fournissent un formiate alcalin



et, par une légère élévation de température, ils donnent un mélange de formiate et d'oxalate



De même, un hydrure alcalin, chauffé dans une atmosphère d'oxyde de carbone, se recouvre d'un léger dépôt de charbon et se transforme partiellement en formiate



L'anhydride sulfureux réagit à la température ordinaire et, dans certaines conditions de pression, sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux, et fournit des hydrosulfites anhydres.

Cette synthèse se produit avec départ d'hydrogène et d'après l'égalité suivante :



Tous ces hydrosulfites sont solubles dans l'eau, possèdent des propriétés réductrices énergiques, identiques à celles qui ont été indiquées par Schützenberger pour l'hydrosulfite hydraté de sodium. Tous se forment par l'union directe de l'anhydride sulfureux et de l'hydrure métallique avec départ d'hydrogène. Les synthèses de ces composés anhydres vérifient bien la formule indiquée par M. Bernthsen pour l'hydrosulfite hydraté de sodium.

Nous avons préparé par cette méthode les hydrosulfites de cæsium, de rubidium, de potassium, de sodium, de lithium, de calcium et de strontium.

Les hydrures alcalins réagissent avec facilité au-dessus de 150° sur certains composés organiques iodés. Ils four-

ane pur avec l'iodure d'éthyle



vec le chlorure de méthyle



et du gaz cyanogène à froid, les hydrures  
nent un cyanure et de l'acide cyanhydrique



sent, avec l'acétylène à la température ordi-  
cétylures acétyléniques identiques à ceux  
ons préparés antérieurement par l'action du  
: sur les métaux ammoniums en solution dans  
liquéfié (1)



tion est intéressante parce qu'elle permet de  
hydrures aux carbures. En effet, le composé  
légèrement chauffé, abandonne du gaz acé-  
se un résidu de carbure  $C^2R^2$ .

is avons démontré que les hydrures alcalins  
erreux ne conduisaient pas l'électricité et ne  
re comparés à des alliages. Par conséquent,  
binaisons, l'hydrogène se saurait être assi-  
stal.

---

N, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 591.



**ACTION D'UNE TRACE D'EAU SUR LA DÉCOMPOSITION DES  
HYDRURES ALCALINS PAR L'ANHYDRIDE CARBONIQUE ET  
L'ACÉTYLÈNE.**

PAR M. HENRI MOISSAN.

En 1899, nous avons démontré que si, au contact du verre, un volume assez grand de gaz fluor renfermait une trace d'acide fluorhydrique, cet acide attaquait le silicate, fournissait une petite quantité d'eau, et cette dernière, détruite par le fluor, reproduisait de l'acide fluorhydrique qui poursuivait ainsi son action décomposante. Dès lors, une très faible quantité d'acide fluorhydrique pouvait déterminer la combinaison totale d'un grand excès du fluor avec le silicium et les alcalis du verre. Nous avons établi ensuite que ce fluor, exempt d'acide fluorhydrique, n'attaquait plus le verre dans l'espace de quelques heures ou de quelques jours même à la température de 100° (<sup>1</sup>).

Cette étude de l'action d'une trace d'impureté sur la combinaison a été reprise à propos de l'union directe de l'anhydride carbonique et de l'hydrure de potassium, réaction qui se fait à la température ordinaire et qui fournit un formiate alcalin (<sup>2</sup>).

**COMBINAISON DES HYDRURES ALCALINS ET DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE.**

Nous avons remarqué que, dans nos premières expériences, tantôt l'hydrure de potassium se combinait à

---

(<sup>1</sup>) H. MOISSAN, *Action de l'acide fluorhydrique et du fluor sur le verre* (*Comptes rendus*, t. CXXXIX, 1899; p. 799).

(<sup>2</sup>) H. MOISSAN, *Sur une nouvelle synthèse de l'acide formique* (*Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 136).

l'anhydride carbonique avec incandescence, et que tantôt, au contraire, la combinaison se produisait plus lentement et avec un dégagement de chaleur modéré. De plus, si l'on fait passer un courant d'anhydride carbonique simplement desséché par du chlorure de calcium dans deux tubes à hydrure disposés à la suite l'un de l'autre, la production du formiate ne se fait que dans le premier tube.

L'état physique de l'hydrure, que l'on put obtenir en cristaux très fins ou en masse plus ou moins poreuse, peut intervenir pour modifier le dégagement de la chaleur dû à la réaction. Mais, si nous préparons cet hydrure dans des conditions identiques, conditions que nous avons indiquées précédemment, on reconnaît bientôt que des traces d'humidité peuvent exercer une influence très grande sur la marche de la réaction.

Nous avons commencé par faire réagir du gaz carbonique aussi exempt d'humidité que possible, sur l'hydrure de potassium.

L'hydrogène qui servait à préparer l'hydrure était obtenu par la décomposition de l'acide sulfurique étendu au moyen de zinc purifié. Le gaz, après avoir traversé un tube de cuivre porté au rouge, était séché par de la potasse fraîchement fondue, puis par son passage dans de longs tubes remplis de fils tassés et brillants de sodium. Le gaz carbonique était séché, lui aussi, par de la potasse fondue et par des fils de sodium bien brillants. Les gaz ainsi préparés ne donnaient pas trace de fumée au contact du fluorure de bore.

Dans un certain nombre d'expériences, nous avons desséché les gaz en les faisant passer lentement dans trois tubes à boules <sup>(1)</sup> entourés d'air liquide à  $-180^{\circ}$ . Dès

---

<sup>(1)</sup> MOISSAN, *Description d'un nouvel appareil pour la préparation des gaz purs* (Comptes rendus, t. CXXXVII, 1903, p. 363).

lors, ces gaz ne réagissaient plus sur les hydrures, de même que ceux qui étaient restés au contact de fils de sodium bien brillants.

Dans ces expériences, la difficulté réside surtout dans la dessiccation complète des appareils de verre dans lesquels doivent se faire les réactions. Nous avons toujours banni l'emploi du caoutchouc, qu'il est impossible de sécher, ainsi que celui des robinets. Nous avons remplacé ces derniers par des tubes en Y dans lesquels on pouvait faire monter ou descendre du mercure bien sec, au moyen d'un petit réservoir réuni à la base du tube par un tube épais de caoutchouc noir. Lorsque le mercure se trouve dans les deux branches inclinées, le courant gazeux est arrêté; au contraire, lorsqu'il s'abaisse dans le tube vertical, le gaz peut passer. Les différentes parties de l'appareil étaient réunies au moyen de gomme laque par des tubes de plomb en spirales, ce qui permettait une certaine mobilité.

Les tubes qui devaient renfermer l'hydrure étaient en verre de Bohême; ils avaient été nettoyés avec le plus grand soin par l'acide sulfurique, par un mélange d'acides sulfurique et chromique, et enfin par de l'eau récemment distillée, de façon à détruire toutes les poussières qui adhéraient à leur surface interne. Nous avons employé, pour ces essais, différentes espèces de verre : Bohême, Iéna ou verre ordinaire à base de soude. La nature du verre n'a changé en rien les résultats, à la condition que tous ces verres aient été longuement desséchés avec beaucoup de soin. Nous rappellerons que, dans les curieuses expériences de M. Brereton Baker (<sup>1</sup>), sur la non-combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène au rouge sombre, le verre d'Iéna seul avait pu être utilisé.

---

(<sup>1</sup>) BRERETON BAKER, *The union of hydrogen and oxygen* (*Journal of the Chemical Society*, Vol. LXXXI, 1902, p. 400).



Dans certaines de nos expériences, après un dégagement continu de gaz sec, nous avons même été jusqu'à faire le vide pendant deux jours dans l'appareil porté à  $130^{\circ}$ , de façon à enlever les dernières traces d'humidité dont sont imprégnées les couches plus ou moins profondes du verre.

Dans ces conditions, en variant du reste la forme de ces expériences, nous avons pu préparer, dans un tube de verre horizontal traversé par un courant d'hydrogène sec, un hydrure de potassium d'état physique à peu près constant. Au moyen d'un fort aimant, on entraîne la nacelle qui contient l'excès de métal alcalin à l'extrémité du tube. Puis on laisse refroidir le tube à hydrure, on arrête le courant d'hydrogène et l'on fait arriver le gaz acide carbonique sec. En l'absence de vapeur d'eau, il n'y a pas de combinaison à la température ordinaire entre l'anhydride carbonique et l'hydrure de potassium. Nous avons maintenu pendant plusieurs jours les deux corps en présence sans qu'aucune réaction visible ne se produise.

Si l'on élève alors lentement, au moyen d'un bain-marie, la température du tube à hydrure rempli d'acide carbonique, on voit se produire un changement brusque à  $+ 54^{\circ}$ . La surface de l'hydrure, qui était complètement blanche, fonce aussitôt, devient jaune, et les pointements de quelques cristaux prennent même une teinte foncée. En même temps, si l'on opère dans une salle peu éclairée, on voit une petite flamme peu visible courir à la surface de l'hydrure.

Cette expérience a été répétée bien des fois et toujours nous avons constaté que la combinaison se produisait à cette température de  $+ 54^{\circ}$ .

Nous avons recherché alors à reconnaître quelle était la quantité d'eau nécessaire pour déterminer cette réaction à la température ordinaire. A cet effet, nous avons disposé un appareil monté avec toutes les précautions que

nous avons indiquées précédemment, dans lequel le courant d'acide carbonique sec pouvait, à un certain moment, traverser un tube en U contenant une petite quantité d'eau solide maintenue à une température déterminée. Dans ces conditions, l'anhydride carbonique se mélangeait à la quantité de vapeur d'eau correspondant à la tension de la glace pour cette température.

Nous avons reconnu alors que, à la température de  $-20^{\circ}$ , la glace fournissait une quantité de vapeur d'eau bien suffisante pour déterminer l'union directe de l'anhydride carbonique et de l'hydrure; mais nous avons reconnu aussi que cette température était loin d'être un minimum, car les tubes de plomb, et surtout les tubes de verre, quand ils sont privés d'humidité par le passage prolongé d'un courant de gaz sec, retenaient les traces de vapeur d'eau introduites dans notre acide carbonique.

L'avidité du verre sec pour l'humidité est si grande qu'il faut plusieurs heures pour que l'anhydride carbonique plus ou moins saturé d'eau à  $-20^{\circ}$  arrive humide au contact de l'hydrure et, dans ces conditions, les expériences ne sont plus comparables. Nous n'étions jamais assuré que le gaz se fût saturé d'humidité à la température de l'expérience.

Nous avons alors changé notre mode d'expérimentation. On disposait à une extrémité du tube, dans lequel on devait préparer l'hydrure, une petite ampoule scellée contenant du mercure et une quantité d'eau dont le poids a varié de  $3^{\text{mg}}$  à  $\frac{1}{5}$  de milligramme. Le tube était séché comme d'habitude par le courant d'hydrogène sec. L'hydrure était ensuite obtenu. La nacelle de fer, renfermant l'excès de potassium, était conduite avec un fort aimant à l'autre extrémité du tube. Nous faisons arriver alors le courant d'acide carbonique sec, puis on scellait le tube de verre de façon à enfermer l'ampoule contenant l'eau, l'hydrure et l'acide carbonique sec. Aucune réaction ne s'était pro-

le même après plusieurs jours. di l'extrémité inférieure de cet a ide à  $-182^{\circ},5$  et, par une légè é l'ampoule contenant l'eau et cure qu'elle contenait servait is ces conditions, l'eau et l'acid s, aucune combinaison ne se pr lous avons ensuite placé l'extr ange moins froid, à  $-90^{\circ}$ ; l'h et ne se colorait pas. Mais, au : atteint  $-85^{\circ}$ , la neige d'acid idement l'état gazeux, et la con le l'acide carbonique se produi chaleur très notable. Cette exp grand nombre de fois; les résu blables.

Par contre, lorsque la même exp ier l'ampoule qui contient l'e ide carbonique et lui laisser rej l'état gazeux, sans jamais repr conséquent, la quantité d'eau c a de la glace à  $-85^{\circ}$  est suffis ibinaison de l'hydruure de potas ique.

Nous ajouterons que, par des exp is sommes assuré que cette quant ire à  $\frac{1}{5}$  de milligramme pour un u moyen de ces tubes scellés rassium et l'anhydride carboniqu onnu que, même après deux ar s'était produite (1). Il ne semble phénomène, de réaction lente qu totale.

---

1) Nos tubes contenaient de 50<sup>cm</sup>³ à 60<sup>cm</sup>³ à 1<sup>g</sup> d'hydruure.

L'étude de cette réaction a été poursuivie avec les hydrures de sodium, de rubidium et de cæsium, et nous avons reconnu de même que ces hydrures ne s'unissent pas, à la température ordinaire, à l'anhydride carbonique parfaitement desséché, mais que la combinaison est immédiate en présence d'une trace d'eau.

Ces expériences ont été répétées dans les mêmes conditions avec des traces d'acide chlorhydrique et des traces de gaz ammoniac, sans que ces impuretés aient suffi pour produire la combinaison de l'hydrure de potassium et de l'acide carbonique.

Nous avons, dans cette synthèse des formiates alcalins, un exemple du rôle que peut jouer une très petite quantité d'eau dans une réaction. Nous avons établi expérimentalement que, de  $-85^{\circ}$  à  $+54^{\circ}$ , l'hydrure de potassium ne se combinait pas à l'acide carbonique gazeux absolument sec. Dans cet intervalle de température, la trace d'eau correspondant à la tension de vapeur de la glace à  $-85^{\circ}$  suffit pour déterminer la réaction, grâce à la chaleur qu'elle dégage par la décomposition violente d'une très petite quantité d'hydrure alcalin. Dès que la réaction est allumée en un point, elle produit assez de chaleur pour se continuer et rapidement elle devient totale. Dans nos expériences sur la combinaison brusque de l'acide carbonique et de l'hydrure, l'influence de cette trace d'eau est seule importante, l'influence de la variation de température entre  $-85^{\circ}$  et  $+54^{\circ}$  est nulle.

#### COMBINAISON DES HYDRURES ALCALINS ET DE L'ACÉTYLÈNE.

Nous avons étendu ces recherches à une autre réaction, celle de l'acétylène sur les hydrures alcalins, réaction que nous avons indiquée précédemment <sup>(1)</sup>.

---

(1) H. MOISSAN, *Préparation des carbures et des acétylures acétyléniques par l'action du gaz acétylène sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux* (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 1522).

Nous avons démontré que, à la température ordinaire, à pression réduite, le gaz acétylène réagissait sur les hydrides avec dégagement d'hydrogène et formation d'acétylure acétylénique :



Nous rappellerons que nous avons déjà préparé ces composés par l'action du gaz acétylène sur les métaux ammoniacaux en solution dans l'ammoniac liquéfié.

Si l'on fait arriver le gaz acétylène sur l'hydrure de potassium ou l'hydrure de sodium à la pression ordinaire, l'action est assez violente, et, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène, la surface de l'hydrure devient noire, charbonneuse, et parfois même il se produit une légère incandescence. Le dégagement de chaleur est en effet très grand, et dès lors interviennent les phénomènes de polymérisation.

Le gaz acétylène, employé dans l'expérience précédente, n'a été desséché simplement au moyen d'un tube en U rempli de fragments de potasse. Au contraire, si le gaz acétylène est desséché, en employant les précautions indiquées au début de ce Mémoire, le résultat de l'expérience est tout autre.

Le gaz acétylène, préparé par décomposition du carbure de calcium pur au contact d'un grand excès d'eau bouillie, a été desséché tout d'abord par de la potasse, puis conservé pendant 2 jours dans une cloche à robinet en présence de potasse refondue avec soin au creuset d'argent. Cette cloche est réunie par un tube de plomb avec un premier tube dessiccateur rempli de bâtons d'acide métaphosphorique vitreux auquel fait suite le tube à hydrure de calcium; les joints ont été faits à la gomme laque, et tout l'appareil séché complètement ainsi que nous l'avons fait dans nos précédentes expériences.

Le vide a été maintenu dans cet appareil au moyen

d'une trompe à mercure, et, après 48 heures, en tournant lentement le robinet de la petite cloche de verre contenant l'acétylène, on laissait arriver ce gaz au contact de l'hydrure de potassium.

En soulevant plus ou moins la cloche qui contient le gaz acétylène, on produit dans le tube à hydrure une tension qui peut être mesurée.

On étire ensuite et l'on soude l'extrémité effilée de ce tube; un volume déterminé de gaz acétylène sec se trouve au contact de l'hydrure. Aucune réaction ne se produit à la température ordinaire. On refroidit peu à peu une extrémité du tube dans de l'oxygène liquide. Le gaz acétylène se condense aussitôt sous forme d'une neige blanche; on retire le tube du vase qui contient l'oxygène liquide; l'acétylène reprend l'état gazeux, revient plus ou moins rapidement à la température ordinaire, sans produire aucune réaction.

On porte ensuite ce tube scellé dans un bain d'eau dont on élève très lentement la température. On remarque alors qu'une réaction vive se produit, avec incandescence et mise en liberté de carbone qui noircit l'hydrure, à la température de  $+42^{\circ}$ . L'expérience a été répétée plusieurs fois et a toujours donné les mêmes résultats. Entre  $-80^{\circ}$  et  $+42^{\circ}$ , l'hydrure n'exerce aucune réaction sur le gaz acétylène sec.

Nous préparons maintenant un tube scellé renfermant l'hydrure et l'acétylène, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, et nous disposons au préalable, dans ce tube de verre, une petite ampoule contenant quelques milligrammes d'eau et un peu de mercure qui n'agira que par son poids. L'ampoule restant fermée, nous vérifions une fois de plus que le gaz acétylène sec n'a pas d'action sur l'hydrure de potassium. Nous refroidissons l'extrémité inférieure du tube à  $-60^{\circ}$  et nous brisons l'ampoule. On laisse alors le tube se réchauffer lentement et, 1 ou 2 mi-

tes plus tard, une réaction vive se produit en un point l'hydruire avec mise en liberté de carbone, puis la composition s'étend rapidement à toute la surface du rps solide.

Dans cette expérience, on voit donc la réaction partir in point déterminé, puis se propager rapidement de proche en proche et gagner la totalité de l'hydruire.

Ces expériences ont été variées de bien des façons et us ont sans cesse donné les mêmes résultats. En pla-at, par exemple, entre le tube à hydruire et la trompe à rcure, un tube en caoutchouc qui avait été desséché au éalable par un courant d'air sec, on remarque que le gaz tylène qui a traversé le tube en caoutchouc réagit tou-irs sur l'hydruire de potassium à la température ordi-ire. En effet, la dessiccation du caoutchouc est illu-re et il renferme toujours des quantités variables umidité.

Dans une autre expérience, faite avec un tube scellé, ntenant de l'acétylène sec, de l'hydruire de potassium une ampoule renfermant 3<sup>me</sup> d'eau, nous avons re-urqué le phénomène suivant : on a cassé l'ampoule sque le bas du tube était à  $-80^{\circ}$ ; mais, par suite du uvement imprimé au tube, une petite quantité d'hy-ure était tombée à la partie inférieure, au contact des e de glace. Nous avons laissé ensuite s'élever lentement température et nous avons été surpris de voir qu'aucune ction ne se déclarait entre le gaz acétylène et l'hydruire otassium. L'hydruire avait gardé sa couleur blanche, un dégagement de chaleur ne s'était produit; mais sque, après quelques heures, nous avons agité le tube que les fragments de verre de l'ampoule sont venus flier la surface de l'hydruire alcalin, une réaction vive st déclarée dans toute la masse, accompagnée même ne incandescence.

L'explication de cette expérience est des plus simples.

Au fur et à mesure que la température de la glace s'était élevée, la vapeur d'eau avait été absorbée par l'hydrure tombé au fond du tube, de telle sorte qu'il s'était formé de la potasse à peine hydratée. La tension de vapeur de ce nouveau composé avait été suffisante pour produire à la surface de l'hydrure une couche uniforme d'acétylure acétylénique tellement mince qu'aucun point de l'hydrure n'avait atteint la température de  $+ 42^{\circ}$ .

Mais, aussitôt que les fragments de verre avaient déchiré cette couche protectrice, la trace d'eau que renfermait l'acétylène avait déterminé la transformation complète de l'hydrure.

Nous avons cité cette expérience parce qu'elle démontre bien l'influence de l'état physique des corps dans les réactions et qu'elle fait comprendre aussi la délicatesse de ces recherches.

Dans cette nouvelle série d'expériences, la vitesse de réaction de l'hydrure sur l'acétylène renfermant une trace d'humidité est moins grande que pour l'anhydride carbonique dans les mêmes conditions.

Ces nouvelles expériences établissent quelle peut être l'action d'une trace d'eau sur une réaction chimique.

Le gaz acétylène sec ne réagit sur l'hydrure de potassium qu'à la température de  $+ 42^{\circ}$ . Si le gaz contient une trace d'eau, cette dernière modifie les conditions de la réaction qui peut se produire dès lors à la température ordinaire. Nous attribuons, ici encore, ce changement au dégagement de chaleur qui, une fois commencé en un point, détermine une élévation de température, et cette dernière amène l'hydrure à  $+ 42^{\circ}$  et produit ensuite une combinaison totale.





P. NICOLARDOT.

## RECHERCHES SUR LE SESQUIOXYDE DE FER;

PAR M. P. NICOLARDOT

---

### INTRODUCTION. .

oxyde ferrique normal devrait être blanc puisque la plupart des sels ferriques cristallisés sont blancs ou à peine colorés. On peut l'observer sous cette forme pendant quelques instants, en versant dans l'ammoniaque quelques gouttes d'une solution ferrique concentrée d'acide; en fait  $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$  n'a jamais été isolé. Le sesquioxyde ferrique, gélatineux, se modifie très vite. Il se dissout de moins en moins facilement dans les acides faibles. Après calcination, sa transformation est plus profonde encore. Les solutions ferriques changent, elles se précipitent, avec le temps, par l'action de la chaleur, de la dilution ou sous l'influence des bases. Elles laissent déposer des composés bruns, jaunes ou rouges ou se colorent de diverses manières diverses. A côté des sels ferriques, existent des solutions aux propriétés plus étranges encore, dont les constituants ne sont pas révélés par leurs réactifs ordinaires. Obtenues pour la première fois par M. Béchamp<sup>(1)</sup>, elles ont permis à Graham de préparer par dialyse un composé brun foncé, très pauvre en chlore, considéré par lui comme de l'oxyde ferrique soluble. Quelques années auparavant, Péan de Saint-Gilles<sup>(2)</sup>, en étudiant l'action de l'eau bouillante sur le sesquioxyde de fer, avait cru l'amener à l'état de modification rouge soluble. Les mémoires de ces trois savants sont, sur ce sujet, les plus importants, et les recherches ultérieures que je

---

*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LVII, 1859, p. 296.

*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XLVI, 1856, p. 47.

rappellerai brièvement n'ont apporté aucun fait nouveau. M. Béchamp s'est approché le plus près de la vérité. Pour lui, le sesquioxyde de fer, en se dissolvant dans le chlorure ou le bromure ferrique, forme de véritables combinaisons où le fer et le chlore sont dissimulés. Ces combinaisons *complexes* dérivent, par condensation de l'oxyde ferrique, d'un premier terme nettement défini et sont des *oxychlorures basiques*; mais cette interprétation est en désaccord avec plusieurs faits, notamment avec leur très grande acidité.

Péan et Graham, au contraire, ayant, le premier, négligé de rechercher l'acide acétique retenu par l'oxyde rouge, le second, considéré le chlore retrouvé dans l'hydrate ferrique comme une impureté, ont regardé ces deux oxydes comme des formes *solubles* de l'oxyde de fer. L'originalité de leur conception, la grande autorité de leur nom et aussi la simplicité de leur hypothèse ont grandement contribué à rendre classiques leurs affirmations. Les solutions brunes ou rouges sont, pour ces savants, des mélanges de sel ferrique et d'oxydes ferriques solubles. Une troisième modification, jaune, considérée par tous comme insoluble, ne se rencontrait que dans des composés insolubles. L'existence de ces trois modifications permettait d'expliquer facilement les changements éprouvés par les solutions ferriques; quand elles s'altéraient en devenant brunes ou rouges, on attribuait leur modification à la formation de l'hydrate colloïdal soluble ou de l'oxyde soluble de Péan et d'acide libre. Si un précipité jaune apparaissait, l'explication portait encore. M. Ostwald <sup>(1)</sup> affirmait tout dernièrement que « les sels ferriques avec acides forts en solution aqueuse sont plus ou moins hydrolysés en acide libre et hydrate ferrique dissous ». M. Ostwald résumait ainsi l'opinion générale accréditée

---

<sup>(1)</sup> *Wiss. Grundl. d. an. Chem.*, p. 166.

travaux de Tichborne (<sup>1</sup>), Graham (<sup>2</sup>), Debray (<sup>3</sup>), et (<sup>4</sup>). Des recherches nouvelles, celles de MM. Anst Giglio (<sup>5</sup>), de M. Foussereau (<sup>6</sup>), de M. Good-<sup>7</sup>) apportaient de nouveaux arguments en faveur de la théorie. Les modifications éprouvées par l'oxyde et laissées dans l'ombre. Cette théorie si simple en apparence et qui paraît tout expliquer se heurte à une objection irréfutable, la précipitation des oxydes solubles par Graham et de Péan par les acides libres, par les solutions salines. Elle est fondée sur des observations un peu superficielles et des analyses incomplètes.

Les premiers, MM. Wyruboff et Verneuil (<sup>8</sup>), dans leur remarquable Mémoire sur les oxydes condensés des métaux rares, ont montré que les phénomènes d'isomérisation et de polymérisation successives présentés par les oxydes rares n'étaient pas exceptionnels dans la Chimie inorganique et ils rappelaient précisément les travaux de Berthier-Kestner (<sup>9</sup>), Graham, Péan, les recherches de Béchamp et Schlumberger (<sup>10</sup>). Pour eux les corps de M. Béchamp étaient les chlorures d'oxyde fer condensé, ceux de Scheurer-Kestner en étaient les isomères. Ils rangeaient ces oxydes condensés en deux classes.

Les *métaoxydes*, oxydes obtenus par voie humide, présentant deux degrés de polymérisation, tous deux susceptibles de se combiner aux acides et de former des sels acides et neutres rouge brun, très solubles et donnant une

<sup>1</sup> *Proceedings of the Royal Academy*, 1871, p. 169.

<sup>2</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LXV, 1862, p. 129.

<sup>3</sup> *Comptes rendus*, t. LXV, 1895, p. 1; t. LXVI, 1896, p. 293.

<sup>4</sup> *Archives néerlandaises*, t. VI, 1871, p. 193.

<sup>5</sup> *Ann. Chim.*, t. XXVI, 1896, p. 293.

<sup>6</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6<sup>e</sup> série, t. XI, 1887, p. 383.

<sup>7</sup> *J. f. phys. Ch.*, 1896, p. 1.

<sup>8</sup> *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, 1899, p. 137.

<sup>9</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LV, 1856, p. 337; t. LXV, 1862, p. 110.

<sup>10</sup> *Chem. Centr. B.*, t. I, 1895, p. 421.

solution parfaitement limpide. La dialyse produit une polymérisation de l'oxyde, mais ne transforme en aucun cas le sel en hydroxyde. Les *paraoxydes*, oxydes obtenus à température élevée inattaquables aux acides ou se combinant à eux en formant les sels acides rouges, solubles avec opalescence, de Péan de Saint-Gilles. La dialyse décompose ces sels avec perte de l'acide et formation d'hydroxyde rouge. Pour ces savants, les oxydes solubles de Graham et de Péan n'existent pas; ce sont des combinaisons d'oxydes condensés, de méta ou de paraoxydes. La condensation des oxydes n'est pas ici celle envisagée par Chevreul d'abord, puis par M. L. Henry <sup>(1)</sup>. Ce ne sont point les oxydes  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^x$ , mais l'ensemble  $[\text{Fe}^2(\text{OH})^6]^x - \gamma\text{H}^2\text{O}$  qui intervient dans la molécule. Guidé par leurs travaux et les bienveillants conseils de l'un d'eux, j'ai entrepris l'étude des isomères de l'hydrate ferrique à l'aide de l'analyse chimique. J'ai vérifié que les composés et les oxydes retirés par l'ammoniaque pouvaient être amenés à poids constant sur l'acide sulfurique à la pression ordinaire; j'ai déterminé la quantité d'eau retenue par le composé et son oxyde au fur et à mesure que l'acide était éliminé par dialyse, et mesuré la chaleur de combinaison de ces hydrates ferriques diversement condensés. A l'aide de mesures physico-chimiques, je me suis efforcé de confirmer les résultats fournis par la balance et le calorimètre. J'ai pu établir ainsi l'existence de combinaisons nouvelles et montrer que l'hydrate ferrique pouvait se présenter sous six formes au moins, se distinguant les unes des autres par leur teneur en eau et par un certain nombre de propriétés physiques ou chimiques.

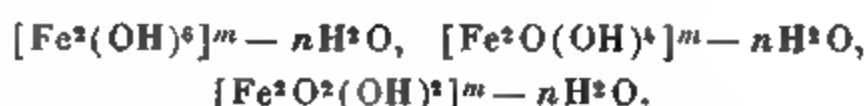
Ces formes diverses dérivent du sesquioxyde normal ou

---

<sup>(1)</sup> *Études de Chimie moléculaire* : 1<sup>re</sup> Partie, *Oxydes métalliques*. Bruxelles, 1879, p. 1-64.

*Ann. de Chim. et de Phys.*, 8<sup>e</sup> série, t. VI. (Novembre 1905.) 22

Les deux anhydrides de deux manières différentes. Les uns sont des polymères condensés avec perte d'eau, analogues aux acides pyro et méta, aux composés polyéthyliques et de l'un des types suivants



Les autres sont des polymères condensés, sans élimination d'eau, au même titre que la benzine est un polymère de l'acétylène ou, quand la modification est réversible, comme le paraforme est un polymère de l'aldéhyde formique; ils sont du type



En se combinant aux différents acides, les premières donnent naissance par élimination d'eau à des combinaisons complexes brunes, jaunes, rouges; éthers ou sels. Dans les autres, un radical acide monovalent se substitue simplement à un oxhydrile. Le rapport du sesquioxyde ferrique à l'acide monovalent dans le premier terme de toutes ces combinaisons est égal à 1; ce premier terme et un autre très pauvre en acide sont *seuls des composés définis*. Les termes intermédiaires qui ne sont que des mélanges de ces deux composés définis se forment très facilement sous l'action de différents facteurs au sein même des solutions ferriques. Ainsi s'expliquent sans difficulté, sans hypothèse invérifiable, l'altération des solutions ferriques, les modifications du sesquioxyde de fer.

## PREMIÈRE PARTIE.

## OXYDES CONDENSÉS DÉRIVÉS DE L'OXYDE NORMAL.

## Modification brune.

1. — CORPS DE M. BÉCHAMP. HYDRATE COLLOIDAL DE GRAHAM.  
OXYDE  $\alpha$ .

M. Béchamp (<sup>1</sup>), en dissolvant de l'oxyde ferrique ou des bases dans du chlorure ferrique neutre, obtint des chlorures très riches en oxydes, auxquels il attribua la formule générale  $\text{Fe}^3\text{Cl}^6.n\text{Fe}^2\text{O}^3$ . Tous ces composés possèdent les mêmes propriétés :

1° Acides, ils rougissent le tournesol et décomposent avec effervescence les carbonates;

2° Ils ne se troublent pas par l'ébullition ni par addition d'alcool;

3° Ils précipitent quand on les traite par les acides concentrés ou par les dissolutions salines. Dans ce dernier cas, le précipité obtenu contient moins de chlore que le composé primitif ou n'en contient plus;

4° Enfin, et c'est là un de leurs caractères les plus singuliers, leurs constituants, chlore et fer, ne sont pas révélés par leurs réactifs particuliers.

Tous ces composés sont, pour M. Béchamp, des oxy-chlorures basiques (malgré leur acidité) contenant en dissolution de l'hydrate ferrique sous sa forme brun rouge, seule soluble. D'après ce savant, l'action des bases sur le chlorure ferrique neutre met en évidence l'existence d'un terme bien défini, dont la formule est  $\text{Fe}^3\text{Cl}^6.5\text{Fe}^2\text{O}^3$ . A partir du moment où ce composé s'est formé, c'est-à-dire quand la base ajoutée au chlorure ferrique neutre a saturé les  $\frac{5}{6}$  du chlore, une addition nouvelle de base

---

(<sup>1</sup>) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LVII, 1859, p. 296.

provoque la précipitation de l'oxyde où la base ajoutée est du sesquiox. saturer une plus grande quantité combinaisons semblent identiques. très complexes, on pourrait presque telles que, si Berthollet avait encore contre Proust, il pourrait les invoq

M. Béchamp prépara des compos bromure et l'iodure ferrique, Sche l'azotate. Leurs recherches confir obtenus par Philipps <sup>(2)</sup> et Ordway lyseur permit à Graham <sup>(4)</sup> d'obte riche en fer. « En 19 jours, la pr réduite à 1,5 pour 100, ce qui r pour 30<sup>64</sup>,3 de peroxyde de fer. » l'acide chlorhydrique, ce composé comme de l'oxyde de fer colloïdal de Graham, grâce à son autorité, une remarquable ténacité. M. Magni en 1880, reprit les essais de Grah plus loin encore. Au lieu du ter il obtint  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$ ,  $116\text{Fe}^2\text{O}^3$ . A partir n'est plus appréciable dans l'eau d dant, avec plus de force encore que de la Source conclut à l'existence soluble. MM. Tribot et Chrétien <sup>(6)</sup> du courant électrique, éliminer plus mais le composé soluble auquel ils encore du chlore. En résumé, tous l

---

(<sup>1</sup>) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série,

(<sup>2</sup>) *Phil. Mag.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXVIII, 1833,

(<sup>3</sup>) *Am. J. Sc.*, 2<sup>e</sup> série, t. XXVI, 1858, p

(<sup>4</sup>) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série,

(<sup>5</sup>) *Comptes rendus*, t. XC, 1880, p. 1352.

(<sup>6</sup>) *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 144.

obtenir l'hydrate ferrique soluble ont échoué et tous les composés obtenus renferment du chlore ou, comme l'a vu Graham, un acide monobasique.

L'insuccès complet des efforts tentés pour obtenir l'hydrate ferrique colloïdal pur conduit à attribuer au chlore un rôle chimique dans la molécule. Mais, si le chlore n'est plus une impureté, pour beaucoup encore, les composés de M. Béchamp sont des mélanges de chlorure ferrique et d'un composé limite très pauvre en chlore. L'impossibilité de fixer le terme pour lequel le chlore cesse d'être mélangé et devient partie intégrante de la molécule montre déjà combien cette vague hypothèse est peu soutenable; en outre, elle est en contradiction avec les faits.

J'ai cherché quelle était la limite pour laquelle les réactifs les plus sensibles du sesquioxyde de fer cessaient de marquer nettement. Une solution centinormale contenant 3<sup>s</sup>, 25 de perchlorure de fer anhydre par litre a été préparée aussi rapidement que possible. 2<sup>cm<sup>3</sup></sup> de cette solution ont été étendus aussitôt à 2<sup>l</sup> et 10<sup>cm<sup>3</sup></sup> additionnés de quelques gouttes des réactifs les plus sensibles : ferrocyanure de potassium, sulfocyanure de potassium, acide salicylique, éther acétylacétique. Aucun de ces réactifs n'a réagi immédiatement; puis, au bout de 15 minutes, la teinte de la liqueur additionnée de ferrocyanure est devenue vert bleuâtre: celle contenant l'acide salicylique, légèrement rosée. Les autres réactifs n'ont pas marqué. Cette dilution paraît être l'extrême limite. Pour une concentration plus grande, les quatre réactifs marquent instantanément et la coloration obtenue persiste pendant plusieurs jours. Si l'on prend une solution de chlorure ferrique de même concentration, mais de préparation ancienne, on constate que pour obtenir la réaction caractéristique des sels ferriques il faut opérer avec une concentration d'autant plus grande que la solution centinormale est plus ancienne. Moins il y a de chlorure ferrique



dans un volume déterminé d'eau et réaction des sels ferriques. Par l'em méthode MM. Antony et Giglio <sup>(1)</sup> composition des solutions de chlorure, ferriques. En solution très étendue, laisse déposer du sesquioxyde. La d rure ferrique est encore accélérée sence d'un composé de M. Béchamp temps, le chlore et le fer, très nettes par leurs réactifs particuliers, sont mulés. En résumé, les combinaisons d'un certain temps, *ne peuvent plus rure ferrique*, quand il n'y en avait petite quantité.

Pour obtenir des composés de M. cependant nécessaire de prendre c En préparant ces composés par les solution de l'hydrate ferrique, additi tité calculée sur l'hydrate) on observ ajouté, malgré toutes les précaution pas complètement. Il se forme pe dépôt ocreux, d'hydrate  $\delta$ , en proj lentement, se sépare de la liqueur si ce dépôt est d'autant plus grande, laquelle on porte la solution est plu tion de chlorure ferrique a été l'avance. Elle augmente aussi quand vient d'un sel d'acide polyvalent. importantes agissent dans le même préparation de l'oxyde, température ployée à son lavage, présence d'oxyde de ces causes diverses se comprennent. Pour obtenir de l'hydrate ferr

---

(1) *Gazz. Chim.*, t. XXVI, 1896, p. 293.

d'hydratation le plus convenable, j'ai préparé par addition d'ammoniaque à du chlorure ferrique des solutions contenant un composé analogue aux corps de M. Béchamp. La liqueur brun foncé était dialysée jusqu'au moment où l'eau extérieure ne laissait plus de résidu sur la lame de platine. Par addition d'ammoniaque, on obtenait un oxyde facile à laver très pur, qui se dissolvait intégralement dans le chlorure ferrique. On pouvait aussi dissoudre cet hydrate dans une quantité d'acide calculée à l'avance.

Le premier des composés, pour lequel aucun des réactifs du fer ou du chlore ne réagit, contient l'oxyde et l'acide dans le rapport  $\text{Fe}^2\text{O}^3 : \text{Cl} = 1 : 1$ . Il est facile ensuite, en le dialysant, de préparer tous les termes moins riches en acide.

Afin d'étudier et de comparer les composés de M. Béchamp presque identiques, je les ai amenés à poids constant sur l'acide sulfurique concentré à la pression ordinaire. J'ai opéré de même avec l'oxyde retiré par l'ammoniaque à froid. L'ammoniaque réagit complètement alors que la soude se combine à l'oxyde de fer condensé. Avec beaucoup de peine, on arrive à obtenir par l'emploi de la première base un hydrate ferrique exempt de chlore; on n'y arrive jamais avec la soude. Un composé ou son oxyde était considéré comme arrivé à poids constant quand, pesé à 8 jours d'intervalle, son poids n'avait pas varié de plus de  $0^{\text{mg}}, 2$  à  $0^{\text{mg}}, 3$ ; or, pour la plupart des essais, la prise de matière pesait au moins  $0^{\text{g}}, 500$ , généralement  $1^{\text{g}}$ .

Mettant à profit les observations de M. van Bemmelen (<sup>1</sup>), j'ai eu soin, au début, de laisser pendant plus de 10 mois, sur de l'acide sulfurique concentré, les hydrates retirés de deux combinaisons différentes. L'un des essais a même duré plus d'un an. Les variations ont été insignifiantes,

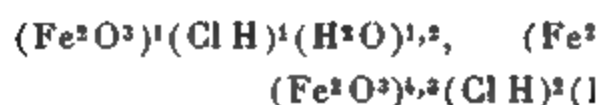
---

(<sup>1</sup>) *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, t. VII, 1888, p. 111; *Z. f. an. Ch.*, t. V, 1893, p. 482.

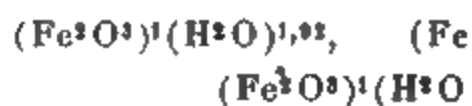
inférieures au millième, à partir des hydrates pouvait être considéré. Les hydrates étaient ensuite exposés à maintenus pendant des intervalles  $210^{\circ}$ ,  $310^{\circ}$  et  $600^{\circ}$ . Dans ces conditions, après 12 heures de prise d'essai, après 12 heures de sensiblement constant. Enfin, sous à  $1000^{\circ}$ , les hydrates étaient pour leur eau et de leur acide. Les gaz sous l'action de la chaleur traversaient mettant de doser l'acide chlorhydrique le chlore s'élimine à l'état d'acide l'état de chlore. Ces dosages étaient par analyse directe des composés par fusion au sodium, par dissolution dans lavage avec l'ammoniaque à chaud.

Les composés et les oxydes présents répondant à la formule :

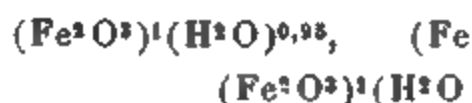
Sur  $\text{SO}^4\text{H}^2$  :



sur  $\text{SO}^4\text{H}^2$  :



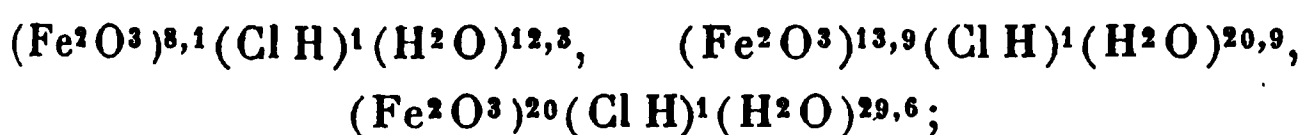
à  $110^{\circ}$  :



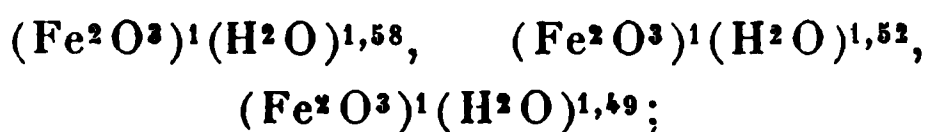
Il est difficile de dépasser, par la méthode, le terme pour lequel  $\text{Fe}^2$  l'aide de la dialyse, on y arrive à partir du terme obtenu par  $\text{Fe}^2\text{O}^3 : \text{Cl} = 5,2 : 1$  et considéré comme hydrate ferrique soluble. Pour atteindre

auquel on n'arrive qu'au bout de plusieurs mois, il est bon d'observer certaines précautions. Le niveau du liquide s'élevant dans le dialyseur par suite d'une pression osmotique, il faut maintenir les niveaux extérieur et intérieur sensiblement sur le même plan horizontal, sinon la coagulation se produit bientôt. Pour éviter que sur la membrane ne se forme un dépôt gélatineux, il convient d'agiter un peu le liquide. On peut ainsi, même pendant des mois, conserver le terme limite, à l'état soluble dans le dialyseur, sans qu'il laisse échapper d'acide.

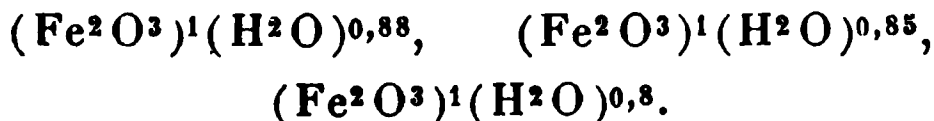
Voici les résultats obtenus pour ces derniers termes :  
Sur  $\text{SO}^4\text{H}^2$  :



sur  $\text{SO}^1\text{H}^2$  :



à  $110^\circ$  :



La gelée formée dans le dialyseur se redissout pendant un certain temps, puis devient insoluble. Elle présente la même composition que le liquide surnageant.

En résumé, la *teneur en eau diminue* dans les composés et dans leurs oxydes, au fur et à mesure que le chlore est éliminé par dialyse ou saturé par l'addition de bases. La teneur en eau de l'oxyde est la même, qu'il provienne de la solution ou du composé sec; dans ce dernier cas, elle correspond sensiblement à la teneur totale en eau et en chlore du composé sec.

*Action de la chaleur.* — L'ébullition, d'après M. Béchamp, ne trouble pas de telles solutions. Cette observation est exacte si l'ébullition n'est pas prolongée pendant trop longtemps. Mais, au bout de quelques heures, on voit

apparaître dans les solutions colorées, brun, insoluble dans la liqueur sucrée. Les solutions étendues sont de couleur moins foncée. Si l'on précipite, les solutions et le précipité deviennent rouge brique. Évaporé à sec, les divers composés de M. Wyruboff et Verneuil, solubles et insolubles, se transforment en oxyde ferrique n'est pas supérieur à  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 10\text{Fe}^2\text{O}^3$ . La liqueur ainsi obtenue, que la liqueur primitive, est légèrement opalescente. Les vernis qui ne se redissolvent plus dans l'acide chlorhydrique à l'eau surnageante, se transforment en corps rouges solubles vers  $200^\circ$ , en corps rouges solubles dans l'eau. MM. Wyruboff et Verneuil. Dans un seul fait est à retenir, établi par ces composés ne renferment ni acide chlorhydrique libre. Le précipité obtenu pour le premier terme qu'à partir de la température ordinaire, le chlorure de fer, l'acide chlorhydrique. L'opalescence des liqueurs provenant de la modification est due à l'existence de la modification anhydride du sesquioxyde ferrique. Les composés sont dus à la mise en liberté de la modification du sesquioxyde ferrique. Un composé quelconque de M. Béchamp, chauffé à l'ébullition, renferme en solution. Le nitrate d'argent, sans action sur la solution, fournit un précipité ou tout au moins un précipité insoluble. L'oxyde s'est condensé. L'analyse donne où  $\text{Fe}^2\text{O}^3 : \text{Cl} = 4,25 : 1$  on retire

Avant ébullition.

Sur  $\text{SO}^4\text{H}^2$  . . . . .  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^1$ .

# 5 SESQUIOXYDE DE

X CORPS DE M. BÉCH

2 la chaleur les  
 . La teneur en ea  
 ue. Pour isoler l  
 ant des solutions  
 étudier l'action c  
 rure ferrique et  
 , qui sur ce sujet  
 . M. Krecke a obte

## Formation

| d'oxyde<br>de Péau. | d'oxy-<br>chlorur |
|---------------------|-------------------|
|                     | { au-dess         |
|                     | { de 100          |
|                     | »                 |
|                     | »                 |
|                     | 90°               |
|                     | 87°               |
| 100°-130°           | Néant.            |
| »                   | »                 |
| »                   | »                 |
| »                   | »                 |
| »                   | »                 |

M. Krecke ne so  
 sur les solutions  
 ngée longtemps;  
 e teneur en perch  
 urnissent du sesc  
 rs d'ébullition. E  
 ur 100 de perchlc  
 e insoluble avant  
 ddition du perchlc  
 ice. En versant le

dans l'eau bouillante, il se fo comparable aux composés de ainsi d'ajouter une quantité sans amener la formation d' de ne pas prolonger l'ébullit une assez grande quantité de brune était dialysée encore d'argent n'agissait plus, conce et dialysée une dernière fois. liqueurs brunes sont les mên de M. Béchamp. Elles ont été nière. Le premier terme poi  $\text{Fe}^2\text{O}^3 : \text{Cl} = 1 : 1$  s'obtient l'éther ou par l'acide chlorhy soit en prélevant dans le di intervalles rapprochés. Voic termes voisins du premier.

Sur  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{1,22}(\text{ClH})^1(\text{H}^2\text{O})^{1,18}$   
 Sur  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{1,18}$   
 A  $110^\circ$ .....  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{0,12}$

En dialysant à chaud jusqu traverse plus la membrane, dont la teneur en chlore est composé limite de M. Béch forme parfois une gelée. La co par le liquide et la gelée séché

#### Liquide.

Sur  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{24,2}(\text{ClH})^1(\text{H}^2\text{O})^{1,18}$   
 Sur  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{1,1}$   
 A  $110^\circ$ .....  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{0,2}$

### 3. — DIFFÉRENCES ET ANALOGIES DES DEUX SÉRIES.

Les composés bruns préparés dans les deux séries, en apparence cont

termes limites *seuls définis* dont la teneur en chlore est la même. (Pour le terme moins riche en chlore, on peut considérer comme identiques des termes dans lesquels le rapport de l'oxyde au chlore varie de 20 à 25 à cause du peu de précision que présente le dosage d'aussi faibles quantités de chlore.) Ces deux séries diffèrent par la teneur en eau des composés secs et de leurs oxydes.

### *Oxydes $\alpha$ .*

|                 | Composés de M. Béchamp.                                               | Oxydes.                                               |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Premier terme.  | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{ClH})^1(\text{H}^2\text{O})^{1,2}$   | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^2$     |
| Dernier terme.. | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{25}(\text{ClH})^1(\text{H}^2\text{O})^{35}$ | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{1,5}$ |

### *Oxydes $\beta$ .*

|                 | Composés de M. Béchamp.                                               | Oxydes.                                               |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Premier terme.  | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{ClH})^1(\text{H}^2\text{O})^{0,8}$   | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{1,5}$ |
| Dernier terme.. | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{25}(\text{ClH})^1(\text{H}^2\text{O})^{25}$ | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^1$     |

Les composés préparés à 100° diffèrent des corps de M. Béchamp par leur couleur plus claire, leur solubilité moindre. Ici le mot *solubilité* ne s'applique que dans son sens le plus grossier. Dire que les composés renfermant les hydrates  $\beta$  sont les moins solubles revient à exprimer le fait suivant : la gelée formée par eux occupe, pour une même teneur en fer, un volume plus considérable que la gelée formée par les composés renfermant les hydrates  $\alpha$  avec une même quantité de chlore. Les vernis noirs laissés par les deux séries fournissent une poudre jaune ocreuse; mais la poussière des vernis provenant des hydrates  $\beta$  possède une couleur plus claire. La densité de ces solutions est aussi un peu plus faible que celle des composés  $\alpha$  de même teneur en fer et en chlore. La différence entre les deux séries s'accroît sous l'action de la chaleur. Alors que les hydrates  $\alpha$  ne se transforment en combinaisons rouges qu'après plusieurs heures d'ébullition, les hydrates  $\beta$  deviennent rouges en peu de temps.



Les corps secs présentent une di premier terme renfermant l'hydr l'acide chlorhydrique qu'au-dessu dès 105° le premier terme des hyd La transformation en corps rou vers 180° avec le premier hydrat pour l'hydrate  $\beta$ .

Mais les deux séries de compc solution possèdent, comme je l'ai d indiquées par M. Béchamp.

En résumé à l'état d'hydrate  $\alpha$  o condense avec élimination d'eau

#### 4. --- ACTION DES BASES, DES MÉTA SUR LE CHLORURE FE

L'étude des combinaisons précéc l'existence de *deux termes définis*. pliquer l'action des acides, des b chlorure ferrique, une quantité très se combiner à une quantité très g rique de plus en plus condensé. liberté n'est pas éliminé ou neutral fortement acide. Ainsi s'explique l' chlorure ferrique; ainsi s'explique nombre de solutions de sels métall

Si l'on ajoute un excès d'acide c lution de chlorure ferrique, on en tion et même on reforme le sel ferr la décoloration produite. Mais inv avec une base ou un carbonate l'ac favorise la formation d'une com mise en liberté d'une nouvelle q voit-on les solutions de chlorure fe très facilement la plupart des bases diant cette dissolution, a été amen

naisons étudiées plus haut. Ce savant a pu neutraliser les  $\frac{5}{6}$  de l'acide sans former de précipité permanent. Cette expérience n'est pas, telle que l'a présentée M. Béchamp, un argument en faveur de l'existence d'un premier terme pour lequel  $\text{Fe}^2\text{O}^3 : \text{Cl} = 1 : 1$ . J'ai pu, en effet, saturer beaucoup plus des  $\frac{5}{6}$  de l'acide du chlorure ferrique neutre sans amener de précipité; mais il ne m'a pas été possible d'obtenir un précipité permanent *avant* que les  $\frac{5}{6}$  du chlore fussent saturés, si la dilution est suffisante. Les facteurs qui ont le plus d'influence sont : la dilution, le mode opératoire, la nature de la base, enfin la température. Lorsque la teneur en chlorure ferrique est très grande, la concentration du chlorure étranger devient telle que la combinaison complexe cesse d'être soluble, comme les savons dans l'opération du relarguage. Le précipité *n'est jamais de l'oxyde de fer*. Ainsi, dans une solution renfermant par litre 24<sup>g</sup> de chlorure ferrique anhydre, il s'est formé un précipité permanent après avoir saturé 5<sup>mol</sup>, 5 d'acide, tandis que, dans une solution renfermant 10<sup>g</sup>, 06 de perchlorure par litre, le précipité s'est redissous au bout de quelques jours. Dans une solution contenant seulement 7<sup>g</sup> de perchlorure, le précipité obtenu dans les mêmes conditions s'est redissous entièrement au bout de 2 heures.

La manière d'ajouter la base soluble produit des résultats souvent fort différents. Dans une solution renfermant 12<sup>g</sup>, 730 de perchlorure par litre, j'ai pu neutraliser les  $\frac{23}{24}$  du chlore en saturant l'acide seulement molécule par molécule à intervalle de 24 heures, puis par quart de molécule. Au contraire, dans une solution moins riche (10<sup>g</sup>, 06 par litre) je n'ai pas pu neutraliser plus des  $\frac{11}{12}$  de l'acide en ajoutant 4<sup>mol</sup> de soude, puis 1 heure après 1<sup>mol</sup>, enfin 1 heure après 0<sup>mol</sup>, 5. Au bout de quelques jours, le précipité s'est redissous; mais la liqueur n'est jamais devenue claire, elle est restée opalescente. Si l'on verse le

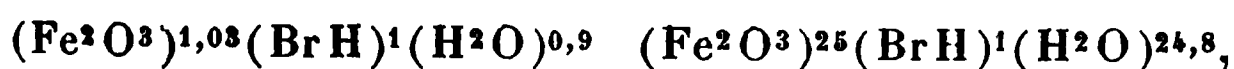
ans la soude, on peut obtenir un précipité permanganase possède d'ailleurs les mêmes propriétés que celles de M. Béchamp orate ferrique on pouvait avoir  $\text{O}^3 : \text{Cl} = 4 : 1$  et, sans bases, j'indiquerai seulement que la soude, l'ammoniaque, le mercure et d'argent par litre 12<sup>g</sup>,730 de permanganasique saturer qu'on dissout, en opérant dans un vase avec la soude les bases, en produisant une solution un précipité jaune d'oxyde excès d'eau. Les oxydes de fer fournissent un précipité blanc, soluble pendant la solution de l'ure ferrique dissout dans les alcalins et alcalino-terreux, on obtient du chlorure ferrique. Les chlorures se décomposent d'abord l'oxyde et l'on se trouve ramené à commencer la réduction obtenue n'est pas brune, mais ferreux une combinaison d'hydrate ferrique. La réduction du mercure, l'or et le platine ont été vu MM. Béchamp et M. de la chaleur sur le chlorure quantitativement et il est évident que la nérification, ce phénomène, temps, dilution, température, le liquide est transvasée à un vase et le complexe coagulée par

salines : sulfates, nitrates, chlorures. M. Krecke se servait de chlorures. En répétant les essais de ce savant, j'ai obtenu sensiblement les mêmes valeurs que lui pour le rapport du sesquioxyde transformé au sesquioxyde total, rapport qui pourrait exprimer ici l'éthérification. Je les ai contrôlés par des titrages acidimétriques. Ces résultats mettent en relief le caractère très particulier de la condensation du sesquioxyde de fer, phénomène excessivement lent que ralentissent ou accélèrent les conditions extérieures, tout comme dans la réaction des acides sur les alcools, surtout sur les alcools polyvalents. Dans un prochain travail, j'étudierai la nature des composés ferriques obtenus par la dialyse des solutions de chlorure ferrique neutre ou acide en partie saturées par d'autres bases que l'hydrate ferrique.

#### 5. — SELS FERRIQUES AUTRES QUE LE CHLORURE.

Des phénomènes analogues s'observent avec d'autres sels ferriques. Mais, dans la plupart des cas, il n'est possible de préparer qu'une seule série de composés. Par addition de base au bromure, puis par dialyse à froid, on obtient les mêmes composés que par ébullition. Les premiers termes sont fortement hygroscopiques et il est nécessaire de les peser dans un pèse-filtre. Chauffées ou dialysées, les solutions des hydrates  $\beta$  laissent échapper un peu de brome avec de l'acide bromhydrique. Les termes extrêmes étudiés aussitôt après leur préparation et un an après ont fourni les résultats suivants :

Sur  $\text{SO}^4\text{H}^2$  :



Sur  $\text{SO}^4\text{H}^2$  :



De l'analyse de ces deux termes extrêmes se dégage un

t nouveau; la différence qui existe dans la condensation de la molécule du sesquioxyde de fer suivant la nature du radical acide auquel elle est combinée. L'élimination de l'eau dans la condensation de l'oxyde est facile en présence de l'acide bromhydrique. Elle est plus facile encore dans l'iodure pour lequel l'hydrate ferrique, quelle que soit la teneur en acide du composé, semble perdre toujours  $1^{mol},5$  d'eau. Les dérivés de l'iodure ferrique perdent très facilement leur iode et il est impossible de les dialyser. L'azotate ferrique émet lui aussi des vapeurs nitreuses. Malgré le départ de brome, d'iode, de vapeurs nitreuses, il n'y a pas réduction du sesquioxyde.

La différence de condensation du sesquioxyde dans ces combinaisons complexes et celles dérivées de l'acide chlorhydrique provient de ce que, dans ces dernières, le départ de chlore a toujours lieu à l'état d'acide chlorhydrique et jamais à l'état de chlore. Dans le cas de l'azotate ferrique, la teneur en acide du composé limite auquel on arrive par l'analyse est telle que l'on a  $Fe^3O^3 : NO^3H = 20 : 1$ . Ce composé est très stable. L'étude de l'acétate ferrique m'a conduit à des résultats intermédiaires entre ceux fournis par les chlorures dérivés de la modification  $\beta$  brune et ceux qui se rattachent à la modification jaune  $\delta$ . Je me propose de revenir sur ces composés fort singuliers.

Les hydrates  $\alpha$  et  $\beta$  ne s'obtiennent qu'avec les *des monovalents*. Aussi le sesquioxyde de fer est-il un excellent réactif pour déterminer la valence d'un radical. On peut ainsi montrer que le fluorure et le formiate ferriques se comportent comme le sulfate. Comme lui, ces sels ne dissolvent pas l'hydrate ferrique brun ordinaire, et sont insolubles dans les sels ferriques d'acides monovalents. Si l'on verse goutte à goutte du sulfate ferrique dans de l'eau bouillante, un précipité jaune apparaît instantanément; de même, avec le fluorure ferrique. L'hydrate ferrique brun touché par l'acide fluorhydrique prend une

teinte jaune avant de se dissoudre. L'étude du fluor ferrique conduit au même résultat que la détermination la densité de vapeur de cet acide, la préparation des hydrates de fluorures et les recherches thermochimiques. Le fluorure d'argent et les fluorures alcalino-terreux sont d'ailleurs l'un soluble, les autres insolubles au même titre que les sulfates correspondants et à l'inverse des autres sels haloïdes. Quoique moins nettes, les réactions du ferriate ferrique sont celles d'un sel d'acide bivalent.

L'étude des différents sels ferriques montre que les composés complexes solubles renfermant les hydrates  $\alpha$  et  $\beta$  sont des *combinaisons d'un acide monovalent et d'un oxyde condensé*. Il existe deux termes nettement définis dans lesquels le rapport de l'oxyde condensé à l'acide monovalent est

$$\text{oxyde : acide} = 1 \quad \text{et} \quad \text{oxyde : acide} = 25.$$

Les autres termes ne sont que des mélanges de deux termes extrêmes.

#### 6. — ÉTHYRATE FERRIQUE.

En 1884, Grimaux (1) annonça qu'il avait préparé l'éthérate ferrique  $\text{Fe}^2(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2$  pur en traitant le chlorure de fer anhydre, dissous dans l'alcool absolu, avec 6<sup>mo</sup>l d'éthérate de sodium. Le chlorure de sodium est précipité et au-dessus surnage une liqueur brune, l'éthérate ferrique. L'eau réagit sur l'éthérate ferrique de manière fort différentes, suivant la quantité de liquide employé. Avec des traces d'eau, il y a précipitation. Par l'addition de beaucoup d'eau, il se forme un corps possédant toutes les propriétés de l'oxyde soluble impossible à préparer par dialyse, comme nous l'avons vu, et que l'on obtient ainsi tout à fait pur. De l'action de l'eau sur l'éthérate

(1) *Comptes rendus*, t. XCVIII, 1884, p. 105.

rique, Grimaux a déduit toute une théorie de la coagulation des solutions colloïdales. Tous les caractères de l'éthylate ferrique sont ceux des composés renfermant les hydrates condensés  $\alpha$  ou  $\beta$ . Seule est différente l'action de l'ammoniaque, qui ne précipite pas les solutions aqueuses de l'éthylate même à l'ébullition. Grimaux n'avait observé ce fait que pour le gaz ammoniac sec sur l'éthylate anhydre.

J'ai repris <sup>(1)</sup> l'étude de l'éthylate en me conformant par le préparer aux indications de Grimaux. Le précipité obtenu n'est jamais blanc. Sa composition est variable.

Le chlore s'y trouve toujours en quantité moindre que celle correspondant à un mélange de chlorure ferrique et de chlorure de sodium. La liqueur brune surnageante dégage toujours du chlore. En ajoutant l'éthylate de fer à une molécule par molécule, on observe que sa réaction sur le perchlorure n'est pas immédiate comme dans le cas d'une simple précipitation. Au bout de quelques heures seulement la réaction est complète; le rapport de l'oxyde ferrique au chlore est alors égal à 22. On retrouve encore le même rapport pour l'oxyde et l'acide que dans le premier terme renfermant les hydrates condensés  $\alpha$  et  $\beta$ .

En même temps on perçoit une odeur d'aldéhyde et l'on peut constater la présence d'un peu d'acide acétique. Si, au lieu d'ajouter 6<sup>mol</sup> d'éthylate, on n'en ajoute qu'un peu moins de 5<sup>mol</sup>, on obtient, après un temps suffisant, un composé qui, étendu d'eau, ne réagit plus sur le nitrate d'argent et qui est un véritable chlorure d'hydrate condensé  $\alpha$  ou  $\beta$ . En ajoutant une quantité d'éthylate intermédiaire entre 5<sup>mol</sup> ou 6<sup>mol</sup>, on prépare toute une série de termes identiques aux mélanges des composés  $\alpha$  ou  $\beta$  auxquels on ajouterait de l'alcool.

Si l'on essaie d'éliminer tout le chlore en ajoutant plus

---

<sup>1)</sup> *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 857.

de 6<sup>mol</sup> d'éthylate et en évitant l'introduction de l'eau, on a, quelle que soit la quantité d'éthylate ajoutée, une solution qui ne contient plus de chlore. Ce composé n'est pas non plus de l'éthylate ferrique; *il est une combinaison ferrique de sodium, soluble dans l'alcool*. Dans l'eau, une telle combinaison n'est stable qu'en présence d'un grand excès d'alcali; dans l'alcool absolu, elle s'obtient avec une quantité d'éthylate de sodium très faible, dans ce dernier cas elle n'est pas détruite par l'addition d'eau et l'ammoniaque n'en précipite point le fer, même à l'ébullition. L'addition de polyalcools à des chlorures d'hydrates  $\alpha$  ou  $\beta$  conduit au même résultat. Les combinaisons des hydrates  $\alpha$  ou  $\beta$  avec des acides à fonction alcool ou phénol ne sont pas non plus précipitées par les alcalis. C'est à la fonction alcool, semble-t-il, qu'il faut attribuer la solubilité de l'hydrate ferrique en présence des alcalis, ou bien, dans le cas de l'éthylate, à la présence de petites quantités d'acide acétique qui, dans certaines conditions, empêche aussi la précipitation du fer par les alcalis.

*L'éthylate ferrique soluble n'existe pas plus que l'hydrate ferrique soluble. Il est le dernier terme défini d'une série de mélanges identiques aux chlorures des hydrates condensés  $\alpha$  ou  $\beta$ .*

#### 7. — RECHERCHES THERMOCHIMIQUES ET CRYOSCOPIQUES.

Les deux séries d'oxydes  $\alpha$  et  $\beta$  doivent dégager des quantités de chaleur différentes en se combinant aux acides.

La dissolution de ces oxydes dans les acides est très lente; aussi les termes correctifs prennent-ils une importance trop grande. Il est préférable de mesurer la chaleur dégagée par l'action de la soude et de l'ammoniaque et de déterminer par l'analyse la quantité d'acide retenue par le précipité. Les recherches très importantes



NIC

ant

3, j'

ffér

atoi

nen

a ét

1, d'

xes

1 p

no, t

at le

ns l

é c

solu

ur li

e sc

uill

en

roic

15°

utio

illie

Cal

3,9

3,2

1,6

8,8

7,9

7,5

lib

re c

iaqu

uan

—

'hys

tre la thermochimie et l'analyse est  
à 0<sup>mol</sup>,045 on retire les oxydes :

| Solution                 |                           |
|--------------------------|---------------------------|
| bouillie.                | non bouillie.             |
| $e^2H^2)^1(H^2O)^{1,30}$ | $(Fe^2O^2)^1(H^2O)^{1,5}$ |

ératoire est révélé aussi par le calo-  
légagée dans la neutralisation du  
plus grande si l'on sature l'acide  
e au lieu de le saturer d'un seul  
se s'accroît encore, si on laisse  
ips entre les additions successives.  
e à 15°

| Neutralisation totale |                                            |                                                           |
|-----------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| en<br>seule<br>fois.  | molécule<br>par<br>molécule<br>sans arrêt. | molécule<br>par molécule<br>à intervalle<br>de 24 heures. |
| Cal                   | Cal                                        | Cal                                                       |
| 43                    | 47                                         | 52                                                        |
| 50,3                  | 51,3                                       | 52,9                                                      |
| 51,4                  | 52,8                                       | 54,1                                                      |

nsentrations plus fortes, on obtient  
es. Le calorimètre montre encore  
uniaque, par exemple, n'est pas la  
oude.

à l'aide de la thermochimie tous  
r l'analyse, on peut mettre en évi-  
gée par la condensation de l'oxyde  
exemple, un dégagement de cha-  
oxyde à un autre plus condensé,

$$H^2O = \left[ (Fe^2O^2)^1(H^2O)^{n-\frac{r}{x}} \right]^x + q$$

pproximativement par les réactions

suivantes :

$$\begin{aligned}
 & 2 [(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^n]^x \text{Cl H} + 2 \text{Na OH} \\
 & = 2 \text{Na Cl} + [(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^n]^{2x} + 2 \text{H}^2\text{O} + q' \\
 & 2 \left\{ [(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{n-\frac{y}{x}}]^x \right\}^{x'} \text{Cl H} + 2 \text{Na OH} \\
 & = 2 \text{Na Cl} + \left\{ [(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{n-\frac{y}{x}}]^x \right\}^{2x'} + 2 \text{H}^2\text{O} + q''.
 \end{aligned}$$

Dans la réaction de l'ammoniaque ou de la soude sur le chlorure d'oxyde condensé, tout le chlore n'est pas neutralisé. Il est nécessaire dans le calcul des chaleurs de neutralisation de déduire le chlore combiné au fer. Ainsi, en traitant par la soude deux solutions contenant l'oxyde  $\alpha$  pour lesquelles  $\text{Fe}^2\text{O}^3 : \text{Cl} = 2,4 : 1$  et  $5,2 : 1$ , on obtient en rapportant tout à une molécule de sesquioxyde de fer anhydre  $2^{\text{Cal}},3$  et  $0^{\text{Cal}},93$ . Quoique ajoutée en excès, la soude n'a enlevé que les  $\frac{5}{8}$  du chlore du premier composé et les  $\frac{5}{7}$  seulement dans le deuxième. Dans deux autres solutions de même teneur respective en chlore renfermant les oxydes  $\beta$ , la chaleur de neutralisation est  $2^{\text{Cal}},46$  et  $0^{\text{Cal}},93$ . La soude a réagi complètement avec le premier composé et, dans le dernier, elle n'a enlevé que les  $\frac{5}{8}$  du chlore. Si, au lieu de soude, on prend l'ammoniaque, la chaleur de neutralisation des deux derniers mélanges est  $6^{\text{Cal}},06$  et  $0^{\text{Cal}},82$ . L'ammoniaque a enlevé tout le chlore avec le premier composé, les  $\frac{3}{4}$  seulement dans le second. En tenant compte de toutes les corrections, la chaleur de neutralisation des oxydes  $\alpha$  est  $2^{\text{Cal}},8$  et  $1^{\text{Cal}},33$ , celle des oxydes  $\beta$ ,  $3^{\text{Cal}},26$  et  $1^{\text{Cal}},5$  dans des composés de même teneur en chlore. Or, les mesures précédentes ont permis d'établir que la formation du premier terme contenant l'oxyde  $\alpha$ , le moins condensé, dégagait  $5^{\text{Cal}},7$ . On voit que, si l'on ne considère que la quantité de sesquioxyde de fer, la condensation de l'oxyde ferrique sous sa forme  $\alpha$  ou  $\beta$  est accompagnée d'un dégagement de chaleur. Mais, dans la

condensation de l'oxyde ferrique, plusieurs molécules s'unissent avec élimination d'eau pour former une molécule complexe qui joue le rôle d'une *seule* molécule de base. Il convient de chercher quelle est la chaleur de neutralisation de ces molécules condensées par une seule molécule d'acide. On obtient alors les valeurs

|                      |                      |                      |
|----------------------|----------------------|----------------------|
| Oxydes $\alpha$ .... | 6 <sup>Cal</sup> ,72 | 6 <sup>Cal</sup> ,91 |
| Oxydes $\beta$ ....  | 7 <sup>Cal</sup> ,2  | 7 <sup>Cal</sup> ,5  |

Les oxydes  $\alpha$  et  $\beta$ , en se condensant, tendent à devenir des bases *de plus en plus fortes*.

Les mesures cryoscopiques permettent encore de mettre en évidence la polymérisation du sesquioxyde de fer sous l'action de la chaleur et du temps comme je le montrerai. Elles fournissent aussi une indication sur la grandeur du poids moléculaire des combinaisons  $\alpha$  ou  $\beta$ .

Les travaux de M. Sabanajew (<sup>1</sup>), malgré ses conclusions, m'ont amené, en effet, à rechercher l'abaissement des solutions colloïdales d'oxyde condensés  $\alpha$  et  $\beta$ . J'ai trouvé que les observations de cet auteur étaient parfaitement justes et j'ai mesuré des abaissments semblables. Voici deux résultats entre autres :

|                                                     | Concentration<br>pour 100. | Abaissement. |
|-----------------------------------------------------|----------------------------|--------------|
| Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> : Cl = 3 : 1 . . . . | 6,01                       | 0,025        |
| Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> : Cl = 5,1 : 1 . . . | 2,81                       | 0,006        |

Ces abaissments correspondent à des poids moléculaires excessivement élevés, dans le cas de ces deux solutions : 4300 et 9500 environ. Les formules que l'analyse m'amènera à adopter fournissent pour ces mélanges les poids moléculaires suivants : 7000 et 11000. Des molécules aussi considérables ne traversent plus les membranes, alors que l'acide libre s'élimine aisément.

---

(<sup>1</sup>) *Journ. de Soc. Ph. Ch. russe*, t. XXXI, 1889, p. 522.

Les recherches thermochimiques confirment les résultats obtenus : la condensation de l'oxyde que l'oxyde en se condensant devient une base de plus en plus condensée ; de ces oxydes condensés possède d'autant plus élevé que la polymère, c'est-à-dire que la teneur en

#### 8. — ACTION DES ACIDES ET DES BASES SUR LES COMBINAISONS DES OXYDES

Avant de chercher à établir les combinaisons complexes d'oxydes, il est intéressant de voir pourquoi les actions salines amènent leur précipitation. En traitant par l'acide chlorhydrique les oxydes  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  :  $\text{Cl} = 2 : 1$  et  $\text{Fe}^2\text{O}$  deux précipités qui, débarrassés et séchés rapidement, renferment  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  :  $\text{Cl} = 1,1 : 1$ . La molécule d'oxyde lui-même est moins condensée. En solution, on a

primitive.

Sur  $\text{SO}^4\text{K}^2 \dots (\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})$

La précipitation de ces solutions est due à la formation d'un précipité insoluble. Les oxydes les plus solubles sont ceux qui sont le moins condensés. Elle provient si les composés sont insolubles dans l'eau et l'acide nitrique concentrés, de même que les nitrates de baryum sont insolubles.

L'action des bases et des solutions conduit à des conclusions plus

de vue de leur nature. Les bases solubles n'amènent la précipitation de l'oxyde ferrique dans ces solutions qu'après saturation de la moitié de l'acide. Le précipité obtenu retient de l'acide et, pour les mélanges les moins riches en acide, la moitié de l'acide, quelle que soit la masse de réactif employé. Les solutions salines réagissent sur tous ces composés avec une extrême lenteur comme sur des éthers, mais *toujours suivant les lois chimiques*. Un sel d'acide trivalent amènera la précipitation plus vite qu'un sel d'acide bivalent. Mes essais concordent en grande partie avec ceux de M. Hardy (<sup>1</sup>), qui le premier aperçut l'influence de la valence. Je me propose de revenir plus longuement sur ce phénomène.

Les sels d'acides monovalents ne réagissent sur les composés qu'à la condition d'être employés en grandes masses. Ils insolubilisent les composés des oxydes  $\alpha$  ou  $\beta$  comme le chlorure de sodium précipite le savon dans le relarguage. Les précipités ne sont pas insolubles, ils se redissolvent dans l'eau pure si l'on opère vite. Et encore certains sels ne précipitent pas les premiers termes (chlorure de baryum), d'autres n'en précipitent aucun (acétates). Les sels d'acides polyvalents, en général, forment avec les combinaisons d'oxydes condensés  $\alpha$  et  $\beta$  un précipité insoluble. Au moment où chaque goutte de la solution saline arrive dans le liquide, on aperçoit un trouble et, en attendant un temps suffisant, on peut obtenir un léger précipité. Si l'on continue l'addition, il arrive un moment où, brusquement, le liquide devient entièrement trouble, semble se prendre en masse, *puis laisse déposer tout le fer à l'état insoluble*. La réaction est souvent accompagnée d'un changement de couleur, comme dans le cas des ferrocyanures qui forment une combinaison peu soluble et noire.

---

(<sup>1</sup>) Z. ph. Ch., t. XLV, 1897, p. 307.

Les précipités formés par les acides bivalents (sulfates, oxalates, etc.) sont rigoureusement insolubles dans l'eau, les alcalis les décomposent en leur enlevant leur radical acide. Les précipités formés par certains acides trivalents, insolubles dans l'eau, peuvent se dissoudre dans les alcalis (acides phosphorique, arsénique). Les précipités fournis par les acides tétravalents ne sont pas tous insolubles (tungstoborates, etc.). Dans tous les cas, un précipité ne se produit que si le sel ajouté est en quantité telle que la moitié au moins de l'acide est échangée; à ce point de vue, dans chaque série, les premiers termes se distinguent des derniers. Ceux-ci, dont la réaction est d'ailleurs de moins en moins acide, n'échangent jamais plus de la moitié de leur acide, alors que les premiers réagissent presque complètement pour les oxydes  $\alpha$  et complètement pour les oxydes  $\beta$ . Les oxydes  $\beta$  sont analogues aux oxydes condensés des terres rares qui, d'après M. Wyruboff et Verneuil, ne retiennent, après addition de sulfates, ni chlore, ni acide nitrique. L'action des bases, des solutions salines sur les combinaisons d'oxydes condensés  $\alpha$  et  $\beta$  comme celle des réactifs du fer et du chlore, montre que l'acide est engagé dans la molécule de deux manières différentes; une partie réagit comme l'acide d'un éther, l'autre est plus masquée encore.

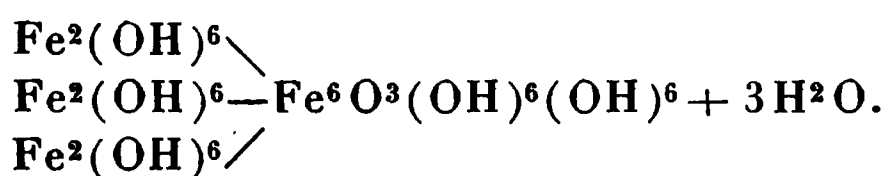
#### 9. — CONSTITUTION DES COMBINAISONS DES OXYDES CONDENSÉS $\alpha$ ET $\beta$ .

Les deux séries d'oxydes, à partir du premier terme, oxyde : acide monovalent = 1, jusqu'au dernier terme pour lequel ce rapport est voisin de 25, contiennent des termes intermédiaires dont presque toutes les propriétés sont les mêmes. Il y a entre les termes extrêmes une continuité parfaite parce que les termes intermédiaires sont formés *par un mélange des deux termes extrêmes*. Dans ces combinaisons colloïdales le fer et le chlore sont

dissimulés aux réactifs, comme les éthers, les amides. Leur réaction, très acide pour le premier terme, va en s'affaiblissant; mais il est possible de saturer avec un alcali la moitié de leur acide, sans former de précipité.

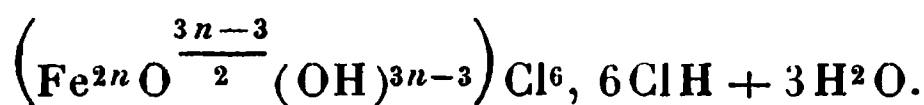
Toutes contiennent des oxydes dont la teneur en eau, inférieure à celle de l'hydrate normal, va en diminuant du premier au dernier terme. Ces oxydes se *condensent* en devenant des bases de plus en plus fortes. La formule permettant de représenter d'une manière aussi rapprochée que possible la composition de ces corps devra mettre en évidence: la condensation de l'oxyde, la combinaison de l'acide avec élimination d'eau comme dans la formation des éthers, la manière d'être différente des deux moitiés du radical acide. Enfin, puisque ces composés dérivent du chlorure ferrique, nous supposerons la molécule tout entière combinée à 6<sup>mol</sup> d'acide.

Dans le cas, par exemple, des oxydes  $\alpha$ , on peut supposer que 3<sup>mol</sup> d'oxyde s'unissent avec élimination d'eau.

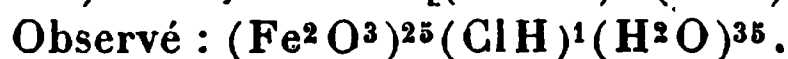
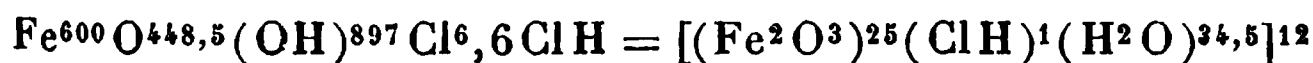
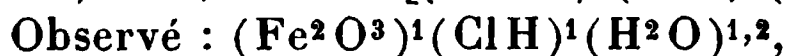
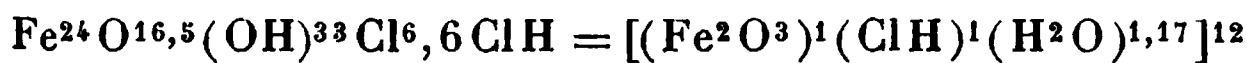


Cet oxyde condensé correspond à  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^2$  et se trouve dans le premier terme. La formule générale d'un oxyde  $\alpha$  sera donc  $\text{Fe}^{2n}\text{O}^{\frac{3n-3}{2}}(\text{OH})^{3n-3}(\text{OH})^6$ .

En s'unissant à l'acide chlorhydrique, par exemple, il y aura élimination d'eau comme dans la formation des éthers. Le rôle différent des deux moitiés de l'acide sera mis en évidence par la formule



Les deux termes extrêmes seraient





L'écart entre les formules et l'es  
Il ne faut d'ailleurs voir dans ce  
mière approximation; mais, si g  
elles mettent en évidence le doub  
la condensation de l'oxyde, l'éth  
l'union de l'oxyde condensé et de  
respondent à des poids molécul  
et 60 000). Avec les combinaisons  
on aurait une polymérisation au  
mules différentes.

Les formules précédentes expr  
fonctions empruntées à la chimie o  
l'on nommait *combinaisons com  
d'oxydes condensés  $\alpha$  ou  $\beta$* . Deux  
nis existent :

Le premier, oxyde : acide mon

1° Pour ce premier terme, le c  
simulés;

2° L'éther ne dissout ni fer, ni c  
une masse considérable du corps :

3° Les sels d'acides polyvalents  
le fer, alors qu'ils sont sans effet :

4° Les chlorures alcalins, les a  
nitrique concentrés le rendent in

5° L'ébullition même prolongée

6° Évaporée à sec, la solution  
vernis incristallisable qui ne cè  
drique qu'au-dessus de 150° ou de  
tient un hydrate  $\alpha$  ou  $\beta$ .

Le dernier terme, oxyde : acide  
parce qu'en plus de toutes les pro

1° Il n'est pas possible d'aller j

2° On obtient avec les divers a

3° Il se prépare par la dissoluti  
late de Grimaux.

---

## DEUXIÈME PARTIE.

OXYDES CONDENSÉS DÉRIVÉS DES ANHYDRIDES  
DE L'OXYDE FERRIQUE  $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$ .Modification jaune. Oxydes  $\gamma$ .

## 1. — COMPOSÉS DÉRIVÉS DU CHLORURE FERRIQUE.

1° *Par dialyse*. — La modification jaune du sesquioxyde de fer est connue de toute antiquité. On nommait *safran de Mars* la poudre qui se dépose dans le vitriol de fer. A aucun moment, cette modification n'a été rencontrée dans une combinaison soluble. Aussi M. Béchamp pouvait-il dire avec raison : « Je propose de nommer la première modification du peroxyde de fer *modification jaune* ou *insoluble*, et la seconde, *modification rouge* ou *soluble*. » En outre, les précipités jaunes étaient d'une composition tellement variable, que toute recherche avait paru vaine et l'on s'accordait à y voir des mélanges d'un sel ferrique basique mal défini et de sesquioxyde. Quant aux composés provenant de l'oxydation des sels ferreux, leur étude était négligée.

Rien n'est plus facile cependant que d'obtenir en solutions ces composés jaunes. Quand on dialyse du chlorure ou de l'azotate ferrique neutres, on constate que la solution se modifie très rapidement, l'acide traversant la membrane beaucoup plus rapidement que l'oxyde ferrique. Si l'on a soin de renouveler fréquemment l'eau extérieure, bientôt l'acide seul dialyse. La liqueur jaune cesse alors de réagir sur le ferrocyanure et sur le nitrate d'argent; le rapport de l'oxyde à l'acide est alors égal à 1. Quand la liqueur primitive est très étendue, le phénomène d'opalescence est moins marqué, la liqueur moins jaune; mais sa coloration ne rappelle jamais celle d'une combinaison

renfermant les hydrates  $\alpha$  ou  $\beta$ . sont toujours troubles par réflexion parence, même quand elles ne laissent un long repos.

Dans l'étude de ces composés, on a rencontré une difficulté insurmontable. Quelle que soit la méthode employée pour le lavage, même en utilisant la soude caustique ou les carbons actifs, on ne peut pas enlever tout le chlore. On n'arrive à éliminer les dernières traces de chlore qu'en utilisant la soude caustique ou les carbons actifs. On peut cependant comparer les hydrates obtenus par un long lavage ne dépasse guère le d

Si, à partir du premier terme, on fait une semaine des prises d'essai, on constate que le chlore diminue avec une extrême rapidité. Les oxydes jaunes retiennent l'eau, au fur et à mesure que la teneur en chlore diminue, on évalue la teneur en chlore.



|                                   |                                       |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Sur $\text{SO}^4\text{H}^2$ ..... | $(\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-})^{1/2}$ |
| A $110^\circ$ .....               | $(\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-})^{1/2}$ |
| A $210^\circ$ .....               | $(\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-})^{1/2}$ |



|                                   |                                       |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Sur $\text{SO}^4\text{H}^2$ ..... | $(\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-})^{1/6}$ |
| A $110^\circ$ .....               | $(\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-})^{1/6}$ |
| A $210^\circ$ .....               | $(\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-})^{1/6}$ |

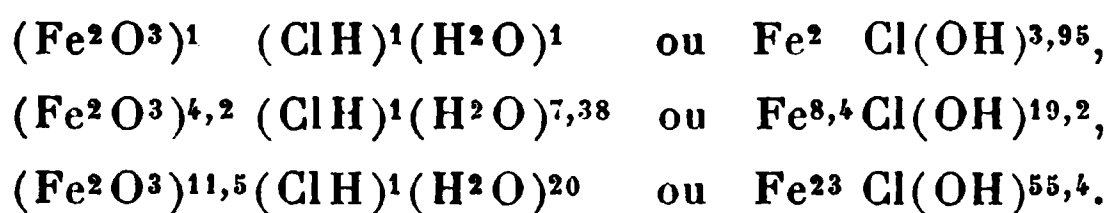
D'autres propriétés distinguent les oxydes  $\alpha$  ou  $\beta$ . Ils se dissolvent dans l'acide nitrique et pas du tout dans l'acide chlorhydrique. A  $100^\circ$ , ces oxydes renferment au maximum 10% de chlore. On élève la température, la teneur en chlore diminue et sa couleur devient noire. Calcins,

une poudre d'un rouge beaucoup plus éclatant que l'un quelconque des oxydes  $\alpha$  et  $\beta$  alors même que ces derniers hydrates, par suite d'un lavage insuffisant, retiendraient une quantité considérable de chlore.

Comme les oxydes  $\alpha$  et  $\beta$ , les oxydes  $\gamma$  font incandescence. Les combinaisons des oxydes  $\gamma$  ont été séchées sur l'acide sulfurique, et, pour obtenir le dernier terme, on a poussé la dialyse jusqu'à disparition du chlore dans le liquide extérieur. Il a été nécessaire d'attendre plusieurs mois; à ce moment, sans cause apparente, la liqueur jaune s'est brusquement troublée. Il s'est formé un précipité insoluble; le liquide surnageant était de l'eau pure. Voici les résultats de l'analyse du premier, du dernier terme et d'un terme intermédiaire :

| Premier terme. |           | Terme intermédiaire. |           | Dernier terme. |           |
|----------------|-----------|----------------------|-----------|----------------|-----------|
| Fer            | Chlore    | Fer                  | Chlore    | Fer            | Chlore    |
| pour 100.      | pour 100. | pour 100.            | pour 100. | pour 100.      | pour 100. |
| 52,14          | 16,5      | 56,1                 | 4,2       | 57,3           | 1,63      |
| 52,25          | 16,6      | 56,8                 | 4,17      | 58             | 1,55      |
| 52,23          | 16,52     | 56,15                | 4,24      | 57,5           | 1,58      |

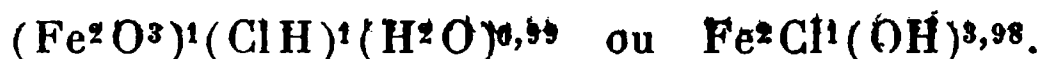
On en déduit les formules brutes :



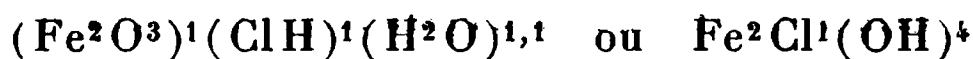
Chauffés à  $110^\circ$ ,  $210^\circ$ ,  $310^\circ$  ces composés perdent de l'eau et de l'acide chlorhydrique, jamais de chlore. A  $210^\circ$ , ils deviennent noirs; puis, rouges et insolubles à des températures supérieures à  $310^\circ$ , d'autant plus élevées que leur teneur en chlore est moindre.

2° *Par dessiccation du chlorure ferrique.* — Exposé à l'air, le chlorure ferrique perd de l'acide à la température ordinaire et les dépôts formés sur les goulots des fla-

cons en sont la meilleure preuve. Ce dépôt n'est point de la rouille. Avec l'oxyde ferrique, on retrouve toujours une certaine quantité du radical acide du sel primitif. Pour préparer une quantité suffisante de ce dépôt jaune sale, il suffit d'étaler du chlorure ferrique sur une large plaque de verre. Il se forme un composé qui correspond sensiblement à la formule

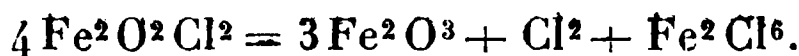


Une solution de chlorure ferrique, soumise à l'action du vide sur de la potasse anhydre, laisse déposer au bout d'un temps très long une poudre jaune insoluble dans le chlorure ferrique, mais soluble dans l'eau pure. Avec des cristaux de chlorure ferrique à 2<sup>mol</sup> d'eau, j'ai obtenu, après plusieurs mois, le composé soluble



analogue au premier terme préparé par dialyse.

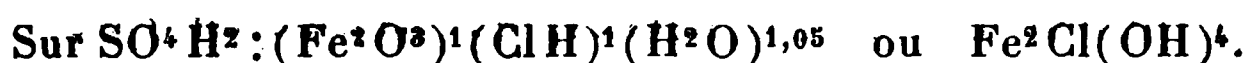
En chauffant<sup>(1)</sup> des cristaux ou une solution de chlorure ferrique il se dégage de l'eau et de l'acide chlorhydrique, *sans chlore*, si le chauffage est lent et progressif; la chaleur agit de deux manières différentes, suivant qu'il y a ou non de la vapeur d'eau. Dans ce dernier cas, à 110°, le dégagement d'acide chlorhydrique cesse bientôt et dans la nacelle se trouve un composé brun noir d'aspect velouté, insoluble dans l'eau (du moins immédiatement) qui ne perd plus d'acide chlorhydrique quelle que soit la durée de chauffe, à condition que l'atmosphère reste sèche. On peut même le chauffer jusqu'à 250° sans le modifier. Ce composé correspond à la formule  $\text{Fe}^2\text{O}^2\text{Cl}^2$ . Chauffé brusquement au-dessus de 250°, le composé finit par se décomposer en chlore, perchlorure anhydre et sesquioxyde




---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 686.

Il n'est pas possible de préparer des oxychlorures plus riches en chlore; car les composés obtenus à diverses températures se décomposent toujours en chlorure ferrique et en un terme qui contient l'oxyde et le chlore dans le rapport  $\text{Fe}^2\text{O}^3 : \text{Cl} \approx 1 : 1$ . C'est précisément à ce composé que l'on arrive en chauffant le chlorure ferrique dans une atmosphère humide ou au bain-marie. Le liquide se recouvre d'une pellicule brune, qui augmente peu à peu d'épaisseur. Les grumeaux séchés sur une plaque poreuse et débarrassés autant que possible de tout corps étranger sont jaunes et se dissolvent en formant un beau liquide jaune d'or. Leur formule brute est



Que l'on parte d'une solution acide, d'une solution neutre, d'un hydrate quelconque, on obtient toujours le *même composé* dans lequel le fer et le chlore sont dissimulés et que l'on sépare du chlorure ferrique en épuisant la masse par l'éther ou par l'acétone.

Des composés semblables s'obtiennent avec des dissolutions plus étendues; sous cette forme, ils ont été connus de tout temps et considérés comme insolubles. Cependant, on peut, même ainsi, les préparer à l'état soluble. En chauffant une solution contenant 8<sup>g</sup>,76 de perchlorure anhydre par litre à 95°, des stries jaunes se forment; elles augmentent peu à peu. En retirant la liqueur au bout de 1 heure et en la laissant refroidir, il se dépose un corps jaune qui, débarrassé du chlorure ferrique par l'éther, se dissout en un liquide d'un beau jaune d'or. Séché à poids constant sur l'acide sulfurique, puis chauffé à 110°-120°, il présente une composition et des changements de couleur identiques à ceux des composés précédents. L'oxyde retiré par l'ammoniaque renferme 2<sup>mol</sup> d'eau, fait incandescence et devient rouge par calcination. En chauffant moins longtemps, on obtient

un terme voisin du premier :  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{1,1}(\text{ClH})^1(\text{H}^2\text{O})^{1,1}$ . Au contraire, en prolongeant l'action de la chaleur, on arrive à des termes moins riches en chlore et définitivement insolubles comme  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{2,95}(\text{ClH})^1(\text{H}^2\text{O})^{4,87}$ .

Tous les composés solubles, préparés à chaud, se laissent décomposer lentement par dialyse, l'acide chlorhydrique est remplacé dans la molécule par de l'eau comme dans les composés obtenus à froid.

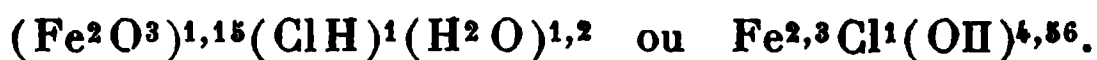
## 2. — OXYDATION DU CHLORURE FERREUX.

Depuis longtemps on a attribué l'altération des sels ferreux à une oxydation et des travaux très nombreux ont établi le rôle des divers agents, en particulier celui du platine divisé. Mais on ne s'est pas préoccupé de la teneur en eau contenue dans la poussière jaune qui recouvre les cristaux altérés ou dans le dépôt laissé par les solutions. Il était intéressant de rechercher s'il y avait identité entre l'oxyde retiré de ces composés jaunes et les oxydes des combinaisons précédentes.

Les oxydes retirés de la poussière jaune présentent en moyenne la composition suivante :

|                                   |                                                              |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Sur $\text{SO}^4\text{H}^2$ ..... | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{2,01}$ jaune |
| A $110^\circ$ .....               | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{1,1}$ »      |
| A $210^\circ$ .....               | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{0,65}$ noir  |

en évaluant comme eau le chlore retenu par l'oxyde. Ces oxydes font incandescence et fournissent après calcination une poudre rouge. Les composés sont identiques aux corps dérivés de sels ferriques. Au lieu de laisser le chlorure ferreux s'oxyder à l'air, on peut employer l'oxygène sous pression, surtout en présence d'eau. Le composé jaune ainsi formé est soluble, sa formule est



L'oxydation du chlorure ferreux a lieu même en solution

alcoolique. Une solution d'acide chlorhydrique dans l'alcool absolu dissout le fer sans dégagement d'hydrogène. Exposée à l'air, elle fournit une gelée renfermant la modification  $\gamma$  de l'oxyde ferrique où l'alcool remplace l'eau.

Plus rapidement encore, on arrive à ces composés solubles, jaune d'or, par l'emploi des oxydants : acides nitrique, chlorique, nitrates, chlorates, surtout à chaud. Les composés jaunes contiennent tous un même hydrate : l'hydrate  $\gamma$  à  $2^{\text{mol}}$  d'eau. L'identité des composés dus à l'oxydation des sels ferreux avec leurs dérivés des sels ferriques m'a amené à rechercher si le fer était bien à l'état de sesquioxyde dans tous les oxydes hydratés et j'ai constaté que le fer était toujours au maximum d'oxydation.

La température, le temps, l'humidité interviennent, dans la formation des combinaisons des hydrates  $\gamma$ , qu'ils proviennent des chlorures ferreux ou ferrique. La dilution joue aussi un rôle important. Dans le cas du chlorure ferrique, M. Krecke a déjà montré que les combinaisons jaunes n'apparaissent que si les solutions de chlorure ferrique contiennent 1 à 4 pour 100 de chlorure anhydre. La teneur en chlore des composés obtenus varie aussi avec la dilution, la température et le temps; elle est d'autant plus grande que la concentration est plus forte, la température plus basse et la durée de chauffe moindre. On arrive à l'oxyde pur au bout d'un certain temps. Cet oxyde retient d'autant moins d'eau que la solution était plus concentrée et que, par suite, une plus grande quantité d'acide a été mise en liberté. On s'explique dès lors pourquoi Sénarmont a pu obtenir l'oxyde ferrique anhydre en chauffant des solutions de chlorure ferrique en tubes scellés. Le composé jaune étant insoluble, l'éthérisation se mesure aisément en analysant une partie aliquote de la liqueur et du dépôt.

Les combinaisons des hydrates  $\gamma$  se produisent dans d'autres circonstances : altération des solutions très éten-



dues de chlorure ferrique, attaque des métaux peu oxydables par le chlorure ferrique, modification lente des cristaux doubles de MM. Neumann et Frische (1).

### 3. — SELS FERRIQUES AUTRES QUE LE CHLORURE.

Pour les sels d'acides monovalents, les résultats obtenus sont presque identiques. Seule diffère la teneur en eau de l'hydrate séché sur l'acide sulfurique, les autres propriétés sont les mêmes. Les sels d'acides bivalents qui ne peuvent pas fournir de combinaisons d'hydrates  $\alpha$  ou  $\beta$  se transforment très facilement par dialyse, et surtout par ébullition, en composés  $\gamma$  toujours insolubles. Le fluorure ferrique saturé incomplètement par l'ammoniaque laisse déposer le composé jaune  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1 (\text{FH})^1 (\text{H}^2\text{O})^1$  qui renferme un hydrate  $\gamma$ . Le sulfate ferrique dialysé ou bouilli laisse déposer des composés appelés sous-sulfates, sulfates basiques, décrits bien des fois et qui tous sont des combinaisons de l'hydrate  $\gamma$ . 1<sup>mol</sup> d'acide sulfurique éliminée est remplacée par 2<sup>mol</sup> d'eau. Les résultats relatifs à ces composés sont la copie fidèle de ceux indiqués déjà pour le chlorure.

En résumé, les hydrates  $\gamma$  possèdent les caractères suivants, qu'ils proviennent des sels ferreux ou ferriques. Ils retiennent plus de 1<sup>mol</sup> d'eau à 10° et une ébullition même prolongée ne leur enlève pas cette molécule. Ils restent jaunes tant qu'ils possèdent cette molécule d'eau, puis ils deviennent noirs. Ils font incandescence et laissent un oxyde rouge parce qu'ils retiennent toujours avec une extrême énergie de l'acide. Débarrassés aussi complètement que possible de leur acide, les oxydes restent noirs par calcination. En outre, ces hydrates se

---

(1) *Berichte*, 1885, p. 2890. — *Jahresbericht praktische Chemie*, t. XVIII, p. 483.

dissolvent très difficilement dans l'acide nitrique et pas du tout dans le chlorure ferrique.

#### 4. — NATURE DES COMBINAISONS DES HYDRATES $\gamma$ .

Les solutions qui renferment les combinaisons des hydrates  $\gamma$  sont toujours louches et opalescentes. Desséchées, elles laissent des poudres ocreuses qui cessent de se redissoudre à partir du terme  $\text{Fe}^2\text{O}^3 : \text{Cl} = 1,5 : 1$ . Quoique très peu solubles (0<sup>g</sup>,900 de fer par litre au maximum), elles possèdent un pouvoir colorant très intense; elles sont d'un jaune sale tandis que le corps précipité est d'un jaune d'or. La solubilité très faible de ces composés pourrait faire croire à une hydrolyse. Il n'en est rien, la solution obtenue après un long repos se conserve indéfiniment semblable à elle-même. Ces combinaisons sont très stables. Elles ne se troublent pas par une ébullition même prolongée et ne se transforment que très difficilement en corps rouges. Soumises à l'action du courant électrique, elles ne dégagent presque pas de chlore, même pour les premiers termes, et sont peu conductrices. Elles sont aussi moins acides que les combinaisons des hydrates  $\alpha$  ou  $\beta$ . Traitées par des dissolutions salines ou des bases, elles précipitent lentement et retiennent avec énergie une grande partie de leur chlore. La substitution des radicaux acides a lieu en quantité variable suivant les conditions de la réaction, mais proportionnellement à la valence des divers acides.

De l'identité des hydrates  $\gamma$ , provenant des sels ferreux et des sels ferriques, on peut conclure que ces hydrates se rattachent à l'anhydride  $\text{Fe}^2\text{O}(\text{OH})^4$ , lequel dérive de l'oxyde ferreux par simple fixation d'oxygène. La constitution des combinaisons de ces hydrates est alors très simple. Le premier terme serait  $[\text{Fe}^2\text{OCl}(\text{OH})^3]^n$  et, en substituant un oxhydrile à chaque atome de chlore

éliminé, on obtient la formule générale de récurrence

$$(\text{Fe}^2\text{O})^n \text{Cl}^{n-p} (\text{OH})^{3n+p}.$$

En l'appliquant aux composés étudiés pour lesquels  $n = 1, 4, 2$  et  $11, 5$  on a

| Calculé.                                                      | Trouvé                                                         |
|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| $[\text{Fe}^2\text{O Cl}(\text{OH})^3]^n$                     | $[\text{Fe}^2\text{O Cl}(\text{OH})^3]^n$                      |
| $[(\text{Fe}^2\text{O})^{4,2} \text{Cl}(\text{OH})^{16,3}]^n$ | $[(\text{Fe}^2\text{O})^{4,2} \text{Cl}(\text{OH})^{16,3}]^n$  |
| $[(\text{Fe}^2\text{O})^{11,5} \text{Cl}(\text{OH})^{46}]^n$  | $[(\text{Fe}^2\text{O})^{11,5} \text{Cl}(\text{OH})^{46,7}]^n$ |

L'accord est aussi satisfaisant que possible. A côté de la substitution de l'eau au chlore produite sous l'action de la dialyse en présence de l'eau existe une autre élimination du chlore due à la chaleur sèche. Le départ du chlore ayant toujours lieu à l'état d'acide chlorhydrique, quand on ne chauffe pas brutalement, il faut que la transformation ait lieu suivant l'équation



Les résultats du calcul concordent avec l'expérience. Dans l'ébullition des combinaisons en présence d'acides, les deux réactions se produisent en même temps.

Par la dialyse, on arrive à un terme limite toujours le même, quel que soit l'acide du sel ferrique initial et tel que le rapport de l'oxyde à l'acide est 12. Dès lors, on peut supposer que 12<sup>mol</sup> de sesquioxyde se sont unies pour former un noyau, une chaîne fermée, analogue à l'hexahydrobenzène. La formule générale de tous ces composés serait donc

$$(\text{Fe}^2\text{O})^{12} \text{Cl}^{12-p} (\text{OH})^{36+p}.$$

Cette constitution cyclique permettrait d'expliquer la grande stabilité de ces composés, l'énergie avec laquelle ils retiennent leur chlore, la difficulté qu'il y a à les saponifier, leur résistance au courant électrique, enfin leurs manières diverses de réagir avec les solutions salines. Une

ion permet de prévoir des isomères et, de origine ou le mode de préparation des com- ent des combinaisons de même composition unes solubles, les autres insolubles, de , qui ne diffèrent en apparence que par des isiques. Peut-être par des réactions chi- licates, par des moyens de séparation moins a-t-on ces isomères, que la théorie permet qui existent en fait. Les hydrates  $\gamma$  sont mères de l'anhydride  $[\text{Fe}^3\text{O}(\text{OH})^4]^{12}$  ob- ination d'eau.

## CHAPITRE II.

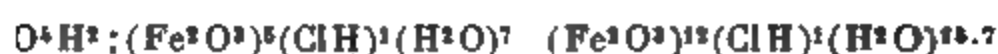
### Oxydes $\delta$ .

#### . — FORMATIONS ET PRÉPARATION.

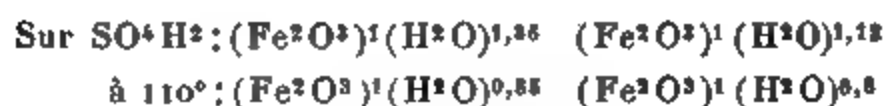
composés jaunes opalescents prennent nais- es circonstances particulières. Ils se dis- précédents par leur solubilité plus grande, plus foncée et par l'énergie moindre avec iennent leur acide et leur eau de constitu- des qu'on en retire, bruns ocreux, ren- d'eau que les oxydes  $\gamma$ . Ils ne font pas, ou ncandescence. Ces composés n'ont jamais leur étude est d'ailleurs très difficile parce ne semble présider à leur formation. Rare- forment seuls. Ils apparaissent en même combinaisons  $\alpha$  ou  $\beta$  quand on n'observe préparation les précautions que j'ai indi- e jamais ils ne se produisent avec les com- les mélanges où ils se trouvent toujours itité, ils se déposent lentement, étant peu l'eau, et insolubles soit dans le chlorure

ue, soit dans les composés  $\alpha$  ou  $\beta$ . Pour les isoler, impossible d'employer l'éther, qui ne dissout pas de ces combinaisons. Le seul procédé est de verser la liqueur surnageante.

Les composés ocreux obtenus en préparant les combinaisons  $\alpha$  ou  $\beta$  dans de mauvaises conditions en général sont des composés  $\delta$ . L'étude des hydrates  $\delta$  montre qu'ils sont des hydrates  $\beta$  ou d'autres hydrates dont je n'ai pas fait l'étude. Ainsi, en saturant une solution de chlorure ferrique concentrée avec des alcalis, des carbonates, soit la solution noire et limpide se trouble, devient opalescente et prend une teinte jaunâtre. Le trouble augmente et un composé ocreux prend naissance, la formation est au bout de quelque temps presque complète. La formation des composés  $\delta$  peut se réaliser de autrement. Si l'on sature incomplètement avec un alcali une solution même étendue de chlorure ferrique, on forme un précipité qui lentement se transforme sous l'action de la liqueur salée surnageante. Après plusieurs jours il se redissout encore en un liquide jaune opalescent. Deux de ces précipités présentent la composition suivante :



Les oxydes sont



L'action des chlorures étrangers et des acides modifie les combinaisons  $\beta$  et les transforme en isomères  $\delta$ . Une goutte d'acide chlorhydrique forme un cercle jaunâtre quand elle arrive au contact d'une solution  $\alpha$  ou  $\beta$ ; et la liqueur claire devient un peu opalescente. Au lieu d'acide chlorhydrique, on peut prendre du chlorure ferrique qui polymérise la molécule de la combinaison  $\alpha$  ou  $\beta$  et la

transforme en composé  $\delta$ . Sous l'action de la chaleur les combinaisons  $\alpha$  et  $\beta$  se transforment en partie en composés  $\delta$  sous l'action de l'acide mis en liberté. Ce mode de formation des combinaisons  $\delta$  permet d'expliquer les faits signalés par M. Béchamp. Les composés bruns préparés par ce savant, évaporés à  $40^\circ$ , fournissent, quand leurs vernis sont encore solubles, des liqueurs plus claires que les liqueurs  $\alpha$  primitives et légèrement opalescentes. Cette transformation provient du passage des composés  $\alpha$  à l'état de composés  $\beta$  puis de ceux-ci à l'état de corps  $\delta$  sous l'action de la chaleur ou de la concentration. En répétant plusieurs fois l'évaporation ou en élevant la température, on augmente naturellement la proportion des composés transformés. Même à froid, le phénomène peut se produire. Les vernis insolubles laissés par les composés  $\alpha$  ou  $\beta$  peuvent dans certains cas fournir une solution jaune opalescente alors qu'en général, traités par l'eau, ils ne cèdent que de l'acide sans fer. Il suffit pour cela de les traiter par une quantité d'eau très faible.

## 2. — NATURE DES COMBINAISONS $\delta$ .

Les solutions des combinaisons opalescentes  $\delta$  desséchées forment des vernis qui se redissolvent encore pour des teneurs très faibles en chlore. Les solutions fortement colorées contiennent pourtant une faible quantité de fer. Elles se comportent vis-à-vis des réactifs et sont précipitées dans les mêmes conditions et de la même manière que les combinaisons  $\beta$ . Leurs oxydes sont des isomères des oxydes  $\beta$ , mais ils sont jaune brun au lieu d'être noirs. Ils se dissolvent peu dans l'acide nitrique et le chlorure ferrique et ils ne font pas incandescence. Leur poudre après calcination est plus rouge que celle des oxydes  $\beta$ . Enfin leur chaleur de combinaison avec l'acide chlorhydrique est beaucoup plus faible. Comme les hydrates  $\beta$ , les

ates  $\delta$  contiennent une quantité d'eau variant de 1<sup>mol</sup>,5<sup>mol</sup> suivant qu'on la retire du premier ou du dernier e. Ces deux termes paraissent contenir l'oxyde et le dans le même rapport. Chauffés à 110°, les hydrates  $\delta$  renferment moins d'une molécule d'eau.

Les hydrates  $\delta$  isomères des hydrates  $\beta$  formés sous l'influence de la chaleur ou en présence d'une faible quantité d'acide dérivent de l'anhydride  $\text{Fe}^2\text{O}(\text{OH})^4$ . La formule générale d'un hydrate est  $\text{Fe}^{2n}\text{O}^{2n-1}(\text{OH})^{2n-2}(\text{OH})^4$ , d'un composé obtenu avec élimination d'eau



Les formules sont établies en supposant que les hydrates  $\delta$  comme les hydrates  $\beta$  proviennent de l'union de molécules d'oxyde; elles sont d'accord avec les résultats expérimentaux.

### CHAPITRE III.

#### Oxydes $\lambda$ .

##### 1. — OXYDE DE PÉAN DE SAINT-GILLES.

En 1856, Péan de Saint-Gilles (1) annonça que, sous l'influence de l'eau bouillante, l'hydrate ferrique subissait une véritable modification isomérique. Après une ébullition de 7 à 8 heures, l'hydrate ferrique se transforme et possède alors les propriétés suivantes :

De jaune ocreux, sa couleur est devenue rouge brique et se rapproche tout à fait de celle que présente l'oxyde calciné;

2° Il est à peine attaqué par l'acide nitrique concentré et bouillant;

3° En contact avec l'acide acétique et le ferrocyanure de potassium, il ne fournit pas de bleu de Prusse;

4° Chauffé jusqu'au rouge, il ne fait pas incandescence;

5° Quand il est complètement modifié, l'hydrate renferme au plus 1<sup>mol</sup> d'eau.

Les recherches de Péan de Saint-Gilles ont porté en outre sur l'acétate ferrique et ses conclusions sont devenues classiques. Depuis ses travaux, on admet l'existence de l'hydrate  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^1$  soluble dans l'eau. Péan de Saint-Gilles a d'ailleurs prévu l'objection provenant de l'existence d'une combinaison d'acide acétique avec un oxyde de fer très polymérisé et s'est efforcé de la réfuter. « Une combinaison chimique, dit-il, ne saurait exister; car si l'acide chlorhydrique dilué se combinait à l'oxyde rouge, l'acide sulfurique, acide plus puissant, se combinerait à plus forte raison. Or il n'en est rien. » Cet unique argument est sans valeur, parce que les sulfates de ces oxydes sont insolubles. Les recherches de Péan de Saint-Gilles n'ont jamais été reprises; Scheurer-Kestner et Debray se sont contentés, en obtenant des oxydes rouges solubles par chauffage des azotates en tube scellé ou des chlorures au bain-marie, de les assimiler à la modification soluble obtenue par Péan sans rechercher si ces divers composés rouges renfermaient des acides nitrique ou chlorhydrique.

MM. Wyrouboff et Verneuil<sup>(1)</sup>, les premiers, ont émis une opinion contraire aux idées adoptées par tous et ont affirmé que l'oxyde soluble de Péan n'existait pas, que la modification rouge soluble était une combinaison d'un oxyde condensé avec un radical acide monovalent. Ils ont d'ailleurs obtenu les composés de Péan de Saint-Gilles

---

(<sup>1</sup>) *Bul. Soc. Chim.*, t. XXI, 1899, p. 137.



par une méthode entièrement nouvelle. J'ai cherché à élucider cette question tout aussi délicate que celles déjà exposées et où s'introduit une difficulté nouvelle, la très faible solubilité des composés étudiés. La nécessité de passer d'abord par tous les composés décrits ci-dessus et dont on connaît déjà la laborieuse préparation rend en outre le problème très ardu.

L'hydrate ferrique pur séché sur l'acide sulfurique a pour formule  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{1,5}$  quand il provient d'un sel normal, ainsi que l'avait observé Berzélius pour un certain nombre de sels, et comme je l'ai vérifié pour beaucoup d'autres. Calciné, il laisse un oxyde brillant noir dont la poussière est à peine rougeâtre. Au contraire, quand il retient encore un peu d'acide et, en particulier, de l'acide chlorhydrique, il fournit un oxyde rouge après calcination. Si on laisse de l'hydrate ferrique pur au contact de l'eau bouillante, dans un vase en verre, pendant plusieurs heures et même pendant plusieurs jours, il reste toujours brun ocreux et ne devient jamais rouge brique, contrairement à l'affirmation de Péan de Saint-Gilles. La teneur en eau de cet hydrate insoluble ne correspond pas aux chiffres fournis par ce savant. M. Tommasi <sup>(1)</sup> était arrivé aux mêmes conclusions. L'alcali mis en liberté par attaque du verre forme peut-être un ferrite. Au contraire, si l'on opère dans du platine, au bout de quelques heures l'hydrate, toujours insoluble, a changé de couleur. Il se combine avec une très grande facilité aux acides monovalents étendus, et sa teneur en eau est inférieure à 1<sup>mol</sup>.

Voici les résultats obtenus pour une même durée d'ébullition avec de l'eau pure, des chlorures neutres (chlorure de sodium, de baryum), des chlorures acides (chlorure de cuivre) pris en quantité telle que, pour tous, il y eût dans un même volume d'eau 1<sup>s</sup> de sesquioxyde anhydre

---

<sup>(1)</sup> *Pubbl. del R. Inst. studi super. in Fir.*, 1879.

et 1<sup>s</sup> de chlore provenant du chlorure :

|                                                    | Eau pure.                                              | Na Cl.                                                 |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Sur $\text{SO}^4\text{H}^2$ et à 110. <sup>0</sup> | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{0,37}$ | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{0,4}$  |
| » à 210.                                           | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{0,28}$ | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{0,28}$ |
|                                                    | Ba Cl.                                                 | Cu Cl <sup>2</sup> .                                   |
| Sur $\text{SO}^4\text{H}^2$ et à 110.              | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{0,5}$  | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{0,4}$  |
| » à 210.                                           | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{0,32}$ | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{0,4}$  |

Tous les oxydes rouges obtenus renferment au plus une demi-molécule d'eau. Ils sont insolubles, sauf dans le cas du chlorure de cuivre, où l'oxyde renferme un peu de chlore. L'oxyde insoluble rouge de Péan contenant près d'une molécule d'eau ne peut s'obtenir qu'en soumettant à l'ébullition de l'acétate ferrique, certaines combinaisons renfermant l'hydrate  $\delta$  ou un hydrate ferrique incomplètement lavé, retenant du chlore, par exemple. L'hydrate employé par Péan n'était pas complètement débarrassé d'acide, puisque son oxyde calciné était rouge brique.

## 2. — TRANSFORMATION DES HYDRATES $\gamma$ .

Le premier terme des combinaisons  $\gamma$  fournit, à 110<sup>0</sup>, un corps rouge soluble répondant à la formule  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{ClH})^1$  ou  $\text{Fe}^2\text{O}^2\text{Cl}(\text{OH})$ . Cette transformation est réversible. Au bout de peu de temps, la couleur rouge de la solution disparaît, la couleur jaune brun de la solution primitive revient. L'oxyde contient plus d'une molécule d'eau. Les composés moins riches en chlore se transforment aussi, mais à une température plus élevée; les combinaisons rouges obtenues alors ne sont plus solubles. D'autres composés se transforment en composés rouges et la teneur en eau de l'oxyde varie avec la nature de l'acide. Quand elle est voisine d'une molécule, les combinaisons rouges retiennent leur eau avec une grande énergie et même, en

side après une longue ébullition, leur teneur périeure à une demi-molécule. En versant du ique dans l'eau bouillante, de manière que la a soit de 2 pour 100, on obtient, en mainte- ion sur  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et à  $110^\circ$  pendant :

|                    | 3 jours.                                              | 8 jours.                                              |
|--------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1) <sup>0,22</sup> | $(\text{Fe}^2\text{O}^2)^1(\text{H}^2\text{O})^{0,7}$ | $(\text{Fe}^2\text{O}^2)^1(\text{H}^2\text{O})^{0,6}$ |

sés ne sont plus solubles. Avec l'acétate fer- elque manière qu'on opère, il se forme tou- nposé rouge soluble renfermant de l'acide quantité variable et l'on retrouve l'oxyde de teneur en eau est d'une molécule environ. azotique, les composés  $\alpha$  ou  $\beta$  retournent à posés  $\gamma$ . De nouvelles recherches sur cette on sont nécessaires.

ons des composés  $\gamma$  ne se transforment par u'en présence d'acide; sans acide, la teneur xyde ne descend pas au-dessous d'une molé- après 8 jours d'ébullition. A sec, le premier nsforme, vers  $300^\circ$ , en un composé rouge température de transformation s'élève ensuite es termes. En partant des sels ferreux, on r des dérivés rouges solubles. Une solution de eux soumise à l'ébullition a été oxydée par un . Il s'est déposé un corps rouge soluble dans ont la formule est  $(\text{Fe}^2\text{O}^2)^1(\text{ClH})^1(\text{H}^2\text{O})^2$   $\text{Fe}^2\text{O}^2)^1(\text{H}^2\text{O})^1$ . Les cristaux de chlorure nsforment, vers  $250^\circ$ , en un corps rouge en , dont la composition est voisine de la for- nte.

, l'hydrate rouge de Péan  $\lambda$ , dont la teneur voisine de  $1^{\text{mol}}$ , dérive des hydrates  $\gamma$  par a chaleur et en présence d'un acide. Il est ble et ne fait pas incandescence. Il se com-

bine aux acides étendus *monovalents* pour former des combinaisons *solubles* très pauvres en acide et opalescentes, qui peuvent en solution fixer de l'eau. Elles se précipitent par la plupart des solutions salines, mais l'ammoniaque, la soude, leur enlèvent difficilement leur acide. L'ébullition ne modifie presque pas la teneur en eau de l'oxyde. L'eau remplace l'acide éliminé dans les composés qui semblent être constitués comme les corps  $\gamma$ . Leur formule générale serait  $(\text{Fe}^2\text{O}^2)^n \text{Cl}^{n-p} (\text{OH})^{n+p}$ . Ces hydrates seraient donc des polymères de l'anhydride  $[\text{Fe}^2\text{O}^2(\text{OH})_2]$  formés sans élimination d'eau.

## CHAPITRE IV.

### Oxydes $\mu$ .

#### 1. — TRANSFORMATION DES HYDRATES $\alpha$ , $\beta$ ET $\delta$ .

L'hydrate ferrique retiré des sels ferriques se transforme par l'ébullition en un oxyde rouge renfermant moins 0<sup>m</sup>01,5 d'eau. Tous ces hydrates rouges, provenant du sesquioxyde normal ou des oxydes condensés  $\alpha$  ou  $\beta$  en dérivent, renferment au plus 0<sup>m</sup>01,5 d'eau. MM. Verneuil et Verneuil (1) ont montré que les vernis, formés par les composés de M. Béchamp, se transforment à 200° en corps rouges solubles, dont les solutions opalescentes sont identiques, par leur aspect extérieur, aux composés de Péan de Saint-Gilles. Ce composé, peu soluble (0,4 pour 100), renferme très peu de chlore. J'ai appliqué le même procédé à toute une série de termes contenant les hydrates  $\alpha$  et  $\beta$ . Pour tous, le dégagement du chlore a lieu à l'état d'acide chlorhydrique, si on ne les chauffe pas brutalement; et, pour tous, les vernis solubles se trouvent

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, 1899, p. 130.

*Ann. de Chim. et de Phys.*, 8<sup>e</sup> série, t. VI. (Novembre 1905.)

s, après avoir été chauffés, en composés plus eau, rouges et solubles. Ce phénomène, particulièrement remarquable, permet de distinguer les combinaisons  $\alpha$  et  $\beta$ . Le départ de l'acide chlorhydrique a lieu pour les vernis  $\alpha$  à partir de  $150^{\circ}$ ; il commence à  $105^{\circ}$  pour les vernis  $\beta$ . La transformation des vernis  $\alpha$  et  $\beta$  en oxydes a lieu aussi à des températures différentes. Le vernis  $\alpha$  se transforme à  $180^{\circ}$  et, à  $120^{\circ}$ , le vernis  $\beta$  répondant des hydrates  $\beta$ . Enfin les hydrates  $\alpha$  des combinaisons  $\beta$  retiennent plus d'eau que les hydrates  $\beta$  des combinaisons  $\alpha$ . Leurs combinaisons se déshydratent aussi plus facilement. Le mécanisme de la transformation est très simple. Les vernis perdent d'abord l'eau, puis de l'acide. Le composé  $\alpha$ ,  $(\text{ClH})^1(\text{H}^2\text{O})^{3,1}$ , perd de l'acide chlorhydrique à  $180^{\circ}$ . A ce moment, sa composition est sensiblement  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{2,26}(\text{ClH})^1(\text{H}^2\text{O})^{0,6}$ . A  $210^{\circ}$  il devient insoluble, alors que le vernis noir  $\alpha$  était insoluble. Sa composition est exprimée par la formule  $(\text{ClH})^1(\text{H}^2\text{O})^{4,6}$  et l'oxyde qu'il renferme

$\text{O}^4\text{H}^2$ , à  $110^{\circ}$ , à  $210^{\circ}$ ...  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{0,23}$   
 , à  $310^{\circ}$ .....  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{0,23}$

En chauffant plus haut, on lui enlève un peu d'eau, d'acide chlorhydrique, et on le rend insoluble. Les composés  $\alpha$ , moins riches en chlore, fournissent les résultats suivants :

| Composé initial.                           | Température de    |                 | Oxyde.                                                 |
|--------------------------------------------|-------------------|-----------------|--------------------------------------------------------|
|                                            | départ de l'acide | transformation. |                                                        |
| $(\text{ClH})^1(\text{H}^2\text{O})^{5,9}$ | $200^{\circ}$     | $300^{\circ}$   | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{0,23}$ |
| $(\text{ClH})^1(\text{H}^2\text{O})^{8,8}$ | $250^{\circ}$     | $320^{\circ}$   | $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^1(\text{H}^2\text{O})^{0,23}$ |

Pour les combinaisons  $\beta$ , les résultats sont les mêmes.

Au fur et à mesure que la teneur en chlore diminue, la température de départ de l'acide chlorhydrique et celle de transformation s'élèvent. Les derniers termes laissent des poudres rouges insolubles. Les mêmes résultats se retrouvent avec d'autres acides que l'acide chlorhydrique. Mais, pour obtenir la transformation des oxydes  $\alpha$  ou  $\beta$ , la présence d'un radical acide est toujours nécessaire et le composé rouge obtenu n'est soluble que si *l'oxyde rouge est combiné à un acide monovalent*. Dans le cas d'un acide polyvalent, le corps rouge obtenu est *insoluble*; en le traitant par l'ammoniaque, on en retire un oxyde rouge, qui peut se combiner aux acides monovalents en formant une solution rouge. Chauffé dans les mêmes conditions l'oxyde ferrique pur perd de l'eau sans devenir rouge. Il ne se dissout ensuite que très difficilement dans les acides monovalents en formant des sels ferriques.

La transformation des vernis  $\alpha$  et  $\beta$  en combinaisons rouges étant due à une condensation nouvelle de l'oxyde sous l'action de la chaleur, j'ai été alors conduit à rechercher si cette condensation pourrait être obtenue à une température plus basse en prolongeant suffisamment l'action de la chaleur. L'expérience a confirmé ces prévisions. Contrairement à l'observation de M. Béchamp, l'ébullition modifie les combinaisons  $\alpha$  ou  $\beta$ . Il se forme parfois un précipité et toujours, au bout d'un laps de temps variable avec la teneur en acide, une liqueur et un précipité rouges.

La nature du vase joue ici un rôle considérable et, dans le verre, il est impossible de transformer les termes plus polymérisés que  $\text{Fe}^2\text{O}^3 : \text{Cl} = 4 : 1$ . Dans le platine, il n'y a pas de limite à la transformation en prolongeant suffisamment l'ébullition. Tous les composés  $\alpha$  et  $\beta$ , quelle que soit leur teneur en acide chlorhydrique, se transforment d'abord en corps jaunes puis en corps rouges et solubles; le composé obtenu est extraordinairement peu soluble à

côté du composé primitif. Le pouvoir de combinaisons est considérable. Les oxydes ont des teneurs en eau voisines de celles des oxydes inférieures pour une même teneur en acide retirés des vernis chauffés. Peut-être pour raison que ces combinaisons sont précipitées après évaporation à sec. Mais les oxydes car, si on les chauffe vers  $200^{\circ}$ , on trouve une eau identique pour les deux séries de même pour les composés séchés. Pour d'autres combinaisons, la transformation en  $\beta$  ne va pas au delà des hydrates ja

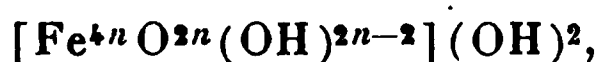
## 2. — NATURE DES COMBINAISONS DE

Les solutions des hydrates  $\mu$  sont comparables à celui des solutions  $\lambda$ . Les combinaisons ne perdent pas d'eau pour revenir à l'état de combinaison. Elles cèdent facilement leur acide aux bases. Elles se dissolvent de l'acide et de l'eau par dialyse. Il se trouve ainsi à l'oxyde; la poudre rouge insoluble sur le dialyseur est très pauvre en acide. Les oxydes sont moins rouges que les oxydes  $\lambda$ . Avec l'acide sulfurique ils sont noirs, les oxydes  $\lambda$  restent rouges. La teneur en eau est toujours inférieure à une certaine limite.

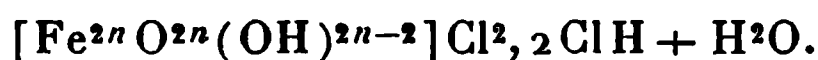
Mais, comme les solutions  $\lambda$ , les solutions  $\mu$  sont opalescentes; le fer et le chlore sont réactifs; le sulfhydrate d'ammoniaque agit sur elles. Les solutions salines réagissent avec elles et les précipitent. Le précipité est coloré, soluble, si l'acide est polyvalent. Les acides précipitent. Ces solutions sont très solubles, aussi est-il difficile de déterminer la composition des oxydes  $\mu$  et de mesurer leur point de congélation. Les oxydes  $\mu$ , c

ne font pas incandescence; ils sont insolubles dans les acides concentrés, mais se combinent aux acides monovalents étendus pour fournir des solutions rouges colloïdales. Ils dérivent avec perte d'eau de l'anhydride  $[\text{Fe}^2\text{O}^2(\text{OH})^2]$  par des condensations successives.

Leur formule générale semble être



celle de leurs composés obtenus par élimination d'eau



---

## CHAPITRE V.

### Application à l'analyse chimique.

J'ai déjà proposé <sup>(1)</sup>, il y a quatre ans, d'appliquer à l'analyse la propriété très remarquable que possèdent les combinaisons du sesquioxyde de fer condensé d'être précipitées par la plupart des sels d'acides polyvalents sous une forme rigoureusement insoluble. Cette méthode s'applique tout particulièrement aux aciers spéciaux; elle permet de séparer le fer de tous les métaux et d'entraîner avec le fer tous les métalloïdes ou plus exactement tous les corps possédant la fonction acide. Dans ce but, on chasse au bain-marie l'excès d'eau régale qui a servi à l'attaque. Le résidu maintenu quelque temps à 125° pour insolubiliser la silice et l'acide tungstique s'il y a lieu est repris par l'acide chlorhydrique et filtré pour le débarrasser de la silice et de l'acide tungstique. La liqueur filtrée est évaporée à sec au bain-marie, puis à 125° pour enlever la plus grande partie de l'acide chlorhydrique. On arrive ainsi très vite au composé contenant le fer et

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 686.



le chlore dans le rapport  $\text{Fe}^2:\text{Cl} = 1:2$ . En laissant lentement reprendre de l'eau à ce composé ou mieux en le plaçant dans la vapeur d'eau, presque tout se redissout. On verse alors tout l'ensemble, solution et résidu, dans de l'eau bouillante et, au bout de quelques instants d'ébullition, on ajoute du sulfate d'ammoniaque. Immédiatement se forme un précipité qui retient tout le fer avec les métalloïdes, si l'on a pris 1<sup>g</sup> de fer et si la quantité du liquide soumis à l'ébullition est de 1<sup>l</sup>. La quantité de sulfate d'ammoniaque nécessaire est très faible; pratiquement on peut prendre 1<sup>g</sup>. Le fer se sépare ainsi de tous les métaux usuels : Ni, Co, Mn, Zn, Cd, etc. et du fer lui-même, quand il existe à l'état de sel ferreux, quand l'oxydation n'a pas été complète. Dans le cas où la liqueur renferme des chlorures volatils, on neutralise à froid aussi exactement que possible par l'ammoniaque au lieu d'évaporer à sec.

Le précipité ferrique retient tous les composés jouant le rôle d'acide; c'est pour cela que la séparation du fer et du chrome par ce procédé est difficile. Malgré toutes les précautions prises, il est difficile d'empêcher le chrome de s'oxyder un peu dès 125°. L'alumine<sup>(1)</sup> peut se séparer du fer intégralement à la condition de ne pas dépasser la température du bain-marie ou d'opérer sur les nitrates. Les métalloïdes s'enlèvent très facilement en lavant le précipité avec de l'ammoniaque chaude et avec une solution bouillante de sulfate d'ammoniaque. Il ne reste plus qu'un sulfate d'oxyde de fer condensé qu'une longue calcination transforme en sesquioxyde anhydre. Dès lors il est possible par cette méthode de peser le fer au lieu de le doser par différence. La séparation est plus rapide que

---

(1) On pourrait encore mettre à profit le fait que le fer à l'état de sel ferreux ne se condense pas tandis que l'alumine se polymérise. En réduisant le fer, l'alumine serait seule précipitée par le sulfate d'ammoniaque.

par le procédé à l'acétate parce que le précipité ferrique est moins gélatineux, moins volumineux.

La théorie de ces procédés analytiques résulte trop clairement des explications et des faits précédemment exposés pour qu'il soit utile d'y revenir. Ces recherches ont trouvé une confirmation dans les travaux, tout à fait indépendants, publiés par M. A. Gautier. Ce savant, reprenant la méthode de Berthier que j'avais généralisée deux ans avant, a affirmé que, par un procédé identique à celui que j'avais indiqué, on enlevait l'arsenic de la liqueur surnageante de telle manière qu'il en restait moins d'un milliardième. J'étais heureux de trouver dans les travaux d'un tel maître la confirmation de ce que j'avais vu et dit, à savoir que tout l'arsenic et tous les métalloïdes étaient entraînés intégralement. Pour l'arsenic, je l'avais vérifié à l'aide du procédé élégant de M. G. Bertrand.

#### CONCLUSIONS.

Par cette longue étude j'ai établi l'existence de six modifications au moins de l'hydrate ferrique, se différenciant les unes des autres par des propriétés physiques et chimiques et par leur teneur en eau. Deux d'entre elles,  $\alpha$  et  $\beta$ , dérivent du sesquioxyde normal; les autres, toutes opalescentes, des deux anhydrides. Toutes sont des polymères de l'hydrate ferrique; mais leur polymérisation est différente : tantôt elle a lieu avec élimination d'eau par une sorte d'éthérification interne ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  et  $\mu$ ), tantôt elle se produit sans élimination d'eau ( $\gamma$  et  $\lambda$ ). Dans chaque série, le passage d'un hydrate à un hydrate plus condensé est accompagné d'un *dégagement de chaleur*, les hydrates en se condensant deviennent *des bases de plus en plus fortes*; il en est de même quand un hydrate d'une série se transforme en un hydrate d'une autre série par élimination d'eau. Aussi cette transformation se produit-

facilement. La transformation inverse, quand elle a lieu, est au contraire lente, souvent impossible. Les hydrates  $\delta$  et  $\mu$  ne fixent jamais de l'eau pour revenir à l'état d'oxydes  $\alpha$  ou  $\beta$ . *Aucun de ces oxydes n'est soluble*, même quand l'eau est remplacée par de l'alcool.

Pour exister à l'état de solutions, les divers oxydes doivent être unis à des acides monovalents et j'ai réussi à préparer des solutions de tous ces hydrates. L'union des divers hydrates condensés aux acides a lieu tantôt avec élimination d'eau ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\mu$ ), tantôt sans élimination ou par simple substitution ( $\gamma$  et  $\lambda$ ). Dans le premier cas la formation des combinaisons est analogue à celle des éthers (<sup>1</sup>). Les secondes combinaisons sont comparables aux composés cycliques. On s'explique alors pourquoi, dans ces combinaisons dites *complexes*, le chlore et l'hydrogène sont dissimulés comme dans des composés organiques. Ces solutions très stables fournissent toutes des produits incristallisables; elles sont colloïdales et réagissent avec les solutions salines, *conformément aux lois chimiques*. Leur poids moléculaire est très élevé, surtout dans les derniers termes.

Les hydrates en se condensant forment en effet une seule molécule renfermant un grand nombre de molécules d'oxyde de silicium dont l'ensemble jouant le rôle d'une seule molécule s'unit, suivant les lois de Proust et de Dalton, à un acide monovalent. Dès lors s'interprètent très facilement les faits contradictoires avec les idées classiques sur la constitution des sels : l'existence d'un sel très basique à réaction fortement acide. On sait que les premiers termes des composés  $\alpha$  ou  $\beta$  attaquent le marbre. Les combinaisons d'oxydes condensés peuvent posséder une réaction acide comme les solutions de nombreux sels métalliques. Une combinaison d'oxyde condensé et d'acide n'a rien

---

<sup>1</sup> Bull. Soc. chim., t. XXVII, 1902, p. 419.

qui doit surprendre. Dans les traités classiques se trouve depuis fort longtemps le fait inverse, l'exacte contre-partie. Qui hésite aujourd'hui à admettre des composés formés par l'union d'acides condensés et de bases? Ces sels formés par les acides condensés, étudiés pour la première fois par Graham lui-même, sont parfaitement caractérisés : pyrosulfates, pyrophosphates, métaphosphates et surtout pyrochromates. Sous l'influence de la condensation, la valence se modifie. Deux molécules d'acide orthophosphorique hexavalent forment un acide tétravalent, puis bivalent. Il en est de même pour les molécules d'oxydes et, pour le fer, on retrouve les mêmes faits signalés dans les terres rares par MM. Wyruboff et Verneuil. La condensation des oxydes est grandement facilitée dans le cas du fer parce que cette condensation dégage de la chaleur et que, par suite, l'on arrive à un terme possédant l'énergie minimum. Ce composé limite fourni par la dialyse est une combinaison. M. Sabanajew <sup>(1)</sup> a déjà montré que l'acide tungstique colloïdal de Graham est un métatungstate de sodium; MM. Jordis et Kanter <sup>(2)</sup> ont prouvé que la silice soluble n'existait pas et se trouve unie, quand elle est dissoute, à un radical acide ou basique. Enfin l'altération des sels et des solutions ferreuses et ferriques se trouve expliquée, sans hypothèse invérifiable, par la simple étude des faits. On comprend aussi pourquoi certaines modifications sont réversibles (hydrates  $\alpha$  ou  $\beta$  dérivés du sesquioxyde normal reproduisant les sels ferriques par l'action des acides) et d'autres ne le sont point (hydrates  $\gamma$ ). J'étudierai prochainement les combinaisons analogues de l'aluminium et du chrome.

---

<sup>(1)</sup> *Z. f. an. Ch.*, t. XIV, 1897, p. 354.

<sup>(2)</sup> *Z. f. an. Ch.*, t. XXXV, 1903, p. 16-22.



LA DÉTERMINATION QUANTITATIVE DE L'ARSENIC  
A L'ÉTAT DE PYROARSÉNIATE MAGNÉSIEN;

PAR M. JUAN PAGES VIRGILI.

À ses nombreux inconvénients, la détermination nic la plus fréquemment pratiquée est obtenue pitation et pesée de celui-ci, à l'état de pyrode magnésie. Cette méthode se prête d'ailleurs aux séparations, mais elle comporte des causes sur lesquelles nous voulons attirer l'attention.

sont dues principalement aux pertes qui se nt pendant l'incinération du filtre et la calcina-rcipité et aussi à celles qui résultent de la solu-celui-ci.

*rs qui dépendent de l'incinération du filtre et alcination du précipité.* — Mes expériences t que la perte, pendant l'incinération et la calci-st très grande et tellement variable qu'elle rend le l'application des coefficients de correction. ans le cas où l'incinération est faite en présence e d'ammoniaque, la perte n'est pas diminuée, à ependant de chauffer modérément le précipité quelques heures avant la calcination au rouge, pécher la réduction par l'ammoniaque. A cause réduction du pyroarséniate par les produits de la calcination, on conçoit que l'élimination proposée par M. de Koninck, ne supprime pas s, à moins d'effectuer la calcination très lente-

ue ces faits soient connus, voici quelques résul-nus dans mes expériences.

TABLEAU I.

| As        |         | Erreur. | Observations.                                                                             |
|-----------|---------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| existant. | trouvé. |         |                                                                                           |
| 0,08033   | 0,07404 | 0,00629 | } Incinération sans nitrate d'ammoniaque.<br>Durée de calcination : 2 heures.             |
| 0,08033   | 0,07287 | 0,00746 |                                                                                           |
| 0,08033   | 0,07480 | 0,00553 | } Incinération avec nitrate d'ammoniaque.<br>Durée de calcination : 2 heures.             |
| 0,08033   | 0,07415 | 0,00618 |                                                                                           |
| 0,08033   | 0,07561 | 0,00473 | } Incinération avec beaucoup de nitrate d'ammoniaque.<br>Durée de calcination : 2 heures. |
| 0,08033   | 0,07621 | 0,00412 |                                                                                           |
| 0,08033   | 0,07712 | 0,00321 | } Incinération avec beaucoup de nitrate d'ammoniaque.<br>Durée de calcination : 4 heures. |
| 0,08033   | 0,07787 | 0,00246 |                                                                                           |
| 0,08033   | 0,07960 | 0,00073 | } Élimination du filtre avec l'acide nitrique.<br>Durée de calcination : 4 heures.        |
| 0,08033   | 0,08050 | 0,00017 |                                                                                           |

J'ai pensé que l'élimination du filtre, par dissolution au moyen de l'acide nitrique, du pyroarséniate qu'il a été mécaniquement impossible d'enlever, pourrait se faire en redissolvant la masse tout entière du précipité. Cette modification au procédé ordinaire améliore beaucoup les résultats, simplifie les manipulations et abrège la durée de l'analyse.

L'arsenic devra être précipité à la manière ordinaire, mais, dans la filtration et le lavage, il ne sera pas nécessaire de faire passer tout le précipité sur le filtre. Le précipité étant bien essoré et encore humide est dissous sur le filtre dans l'acide nitrique ( $D = 1,20$ ) chaud, en recueillant la solution dans un creuset de porcelaine très mince et évasé; le filtre est lavé avec un peu d'eau bouillante, laquelle doit être évaporée au bain-marie dans le creuset.

Le lavage du filtre se continue avec de l'eau bouillante, en recevant maintenant le liquide dans le vase à précipitation; s'il retient encore un peu de précipité, on le dissoudra par quelques gouttes d'acide nitrique. Les liquides de lavage sont concentrés très rapidement dans une capsule plate et ajoutés au creuset.

La redissolution du précipité, le lavage du filtre et

FAG

lu

. se

té.

.lli

tio

faci

pér

nt

suit

ca

ars

na

ferr

.ten

le:

tué:

uide

cau

TAl

'enu

n.

ammoniac-magnésien dans l'eau pure, dans l'eau ammoniacale et dans les solutions des sels ammoniacaux a été déterminée par plusieurs auteurs (Puller, Frésenius, Ducru, etc.). Les résultats ne sont pas concordants. Ces différences peuvent s'expliquer par les procédés de recherche et aussi par les difficultés de dosage de petites quantités d'arsenic.

Pour ma part, j'ai déterminé la solubilité dans l'eau pure et l'eau ammoniacale, en préparant une quantité relativement grande d'arséniate ammoniac-magnésien, comme dans le cas d'un dosage. J'ai mis ce précipité, bien lavé, pendant plusieurs jours avec de l'eau pure ou ammoniacale et j'ai agité le liquide très fréquemment. J'ai filtré soigneusement et j'ai fait évaporer 250<sup>cm<sup>3</sup></sup> du liquide dans un creuset pesé, comme s'il s'agissait d'un dosage d'arsenic. Enfin, j'ai ajouté quelques gouttes d'acide nitrique et j'ai calciné le résidu sec. J'ai soustrait, de l'augmentation de poids du creuset, le poids du résidu obtenu avec un volume égal d'eau pure ou ammoniacale en la soumettant au même traitement, après l'avoir conservée dans le même flacon qui avait servi à faire la solution saturée.

Le résultat de trois déterminations fut le suivant : une partie d'arséniate ammoniac-magnésien anhydre se dissout à 17° dans 18 762 d'eau ammoniacale à 2,5 pour 100.

La solubilité qu'on assigne dans les livres d'analyse est 1 pour 2788 pour l'eau et 1 pour 15 786 pour l'eau ammoniacale.

En ne tenant pas compte de la solubilité dans l'eau, trop grande pour permettre d'employer l'eau pure dans les lavages, on remarquera que la solubilité dans l'eau ammoniacale ne donne pas exactement la perte par solubilité, puisque pendant le lavage on n'arrive pas à la saturation.

Pour déterminer la perte due à la solubilité du précipité, j'ai amené à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien



des quantités variables d'arsenic et j'ai opéré le lavage avec des volumes de liquide plus grands que ceux qu'on emploie ordinairement. Alors, j'ai continué le lavage jusqu'à ce que j'aie recueilli 250<sup>cm³</sup> de liquide ammoniacal qui ont été évaporés dans le creuset de porcelaine; le résidu a été additionné d'acide nitrique et enfin calciné. J'ai retranché du poids ainsi obtenu celui qui était laissé dans les mêmes conditions par l'évaporation et la calcination d'un volume égal d'eau ammoniacale. J'ai pu ainsi déterminer par le calcul la quantité d'arséniate ammoniacomagnésien dissous dans 250<sup>cm³</sup> de liqueur.

Les chiffres obtenus ne sont pas toujours d'un accord absolu, comme il était à prévoir, parce que les lavages ne peuvent pas être faits d'une manière identique. Ainsi, la perte relative dans des lavages lents est plus grande que dans des lavages rapides. Il en est de même suivant que les quantités d'arséniate sont plus ou moins grandes ou que le lavage est fait sans aspiration ou avec aspiration. Il est impossible, dans la pratique, de réaliser des conditions identiques de lavage; j'indiquerai seulement les chiffres obtenus en opérant avec des masses variables de précipité, lavés de la même façon, sans aspiration, sur des filtres semblables.

TABLEAU III.

| Arséniate              |                                   | Arsenic<br>correspondant<br>à l'arséniate<br>dissous. |
|------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|
| lavé (¹).              | dissous dans 100 <sup>cm³</sup> . |                                                       |
| <sup>g</sup><br>0,4196 | <sup>g</sup><br>0,00451           | <sup>g</sup><br>0,00180                               |
| 0,2098                 | 0,00405                           | 0,00168                                               |
| 0,1049                 | 0,00373                           | 0,00154                                               |

Cette solubilité équivaut respectivement à une perte de 1 partie d'arséniate anhydre, pour 22 173, 24 691 et 26 810 parties d'eau ammoniacale.

---

(¹) Supposé anhydre.

Outre la perte inhérente au lavage, il faudra tenir compte de la perte résultant de l'arséniate ammoniacomagnésien qui sature la solution précipitée et qui est variable avec la composition de celle-ci. Ainsi, la solubilité augmente avec la proportion de chlorure d'ammonium qu'elle contient et elle diminue avec la teneur en ammoniacque libre et avec un excès de mixture magnésienne.

Comme il est presque toujours impossible de faire la précipitation dans les mêmes conditions, j'ai recherché indirectement la perte par solubilité, dans la solution précipitée; après plusieurs déterminations, je suis arrivé à conclure que, si la solution ne contient que le chlorure d'ammonium de la mixture ou un peu plus, et si la proportion de mixture est seulement un peu plus grande que la quantité théoriquement nécessaire, la perte de l'arsenic par la solubilité de l'arséniate ammoniacomagnésien dans la solution précipitée est un peu plus petite que dans un égal volume du liquide de lavage. J'ai adopté, comme perte moyenne expérimentale par ces deux causes, celle de 0<sup>g</sup>,001 d'arséniate anhydre pour 30<sup>cm³</sup> du liquide total employé.

Cette perte est à peu près celle qui, comme correction toujours additive, a été acceptée par Frésenius et qu'il applique seulement au liquide de lavage, mais que j'estime applicable à la totalité du liquide utilisé, c'est-à-dire au premier filtratum et au liquide de lavage.

Comme il est plus commode d'exprimer la perte directement en arsenic (As), nous pouvons accepter que la perte due à la solubilité de l'arséniate ammoniacomagnésien équivaut à 0<sup>g</sup>,0013 d'arsenic pour 100<sup>cm³</sup> de liquide total.

*Erreur qui dépend des impuretés du précipité.* — Dans les nombreux dosages que j'ai faits, j'ai comparé les quantités d'arsenic existant avec les quantités trouvées

onclu que la perte indéniable par solubilité  
 s nécessairement à une correction additive  
 e. Dans plusieurs cas, elle conduirait à des  
 forts.

es du Tableau II sont déduits directement du  
 te pesé, sans aucune correction.

fres trop forts après correction, comme  
 'le supposait déjà, s'expliquent parce que  
 ammoniaco-magnésien n'est pas pur; j'ai  
 fait, même en opérant sur une solution  
 nique exempte de matières fixes, et il prouve  
 de n'employer qu'un très petit excès de  
 il convient d'ajouter goutte à goutte et très

pureté de l'arséniate paraît tenir au volume  
 t grand des cristaux qui se forment; ils faci-  
 ration et le lavage mais diminuent le coefficient  
 superficielle, en augmentant les impuretés  
 ns leur intérieur, impuretés que le lavage  
 à éliminer.

donc que, dans certaines limites du volume  
 yé, la perte par solubilité du précipité peut  
 sée par l'augmentation de poids du pyroarsé-  
 ux impuretés qu'il renferme. Dans ce cas, la  
 e solubilité rend le dosage inexact, au lieu de

pas assez appelé l'attention sur ce fait, c'est  
 uant la calcination du précipité, et peut-être  
 n du filtre à la manière habituelle, même en  
 a correction additive de solubilité, on parve-  
 à des chiffres trop faibles, ou seulement  
 asard, parce que la correction compensait en  
 artie la perte produite par la calcination. Ceci

explique pourquoi M. Ducru <sup>(1)</sup> obtenait des chiffres trop forts quand il incinérât et calcinait dans une atmosphère très oxydante; cela explique encore pourquoi dans les dosages du Tableau II, effectués sans incinération du filtre et en calcinant sans réduction, j'ai obtenu des nombres exacts sans correction.

L'existence des impuretés dans le précipité est démontrée par les résultats trop forts que l'on obtient non seulement en appliquant la correction de solubilité, soit même en ne l'appliquant pas, si l'on emploie des liqueurs concentrées ou des lavages insuffisants, mais encore par le poids trop fort du pyroarséniate obtenu avec une solution arsenicale contenant des matières fixes, avec un lavage n'entraînant pas de pertes par solubilité.

Pour bien mettre en évidence ces faits, j'ai effectué trois dosages, en lavant avec de l'eau distillée saturée d'arséniate ammoniaco-magnésien, et trois autres dosages avec de l'eau ammoniacale saturée du même sel.

TABLEAU IV.

| As        |         | Différence. | Volume<br>du<br>filtrat. |   |                                                                                               |
|-----------|---------|-------------|--------------------------|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| existant. | trouvé. |             |                          |   |                                                                                               |
| g         | g       | g           | cm <sup>3</sup>          |   |                                                                                               |
| 0,16066   | 0,16547 | +0,00481    | 120                      | } | Lavé avec de l'eau saturée<br>d'arséniate ammoniaco-<br>magnésien.                            |
| 0,08033   | 0,08332 | +0,00299    | 65                       |   |                                                                                               |
| 0,04016   | 0,04210 | +0,00194    | 40                       |   |                                                                                               |
| 0,16066   | 0,16456 | +0,00390    | 125                      | } | Lavé avec de l'ammo-<br>niac à 2,5 pour 100,<br>saturée d'arséniate am-<br>moniaco-magnésien. |
| 0,08033   | 0,08213 | +0,00186    | 30                       |   |                                                                                               |
| 0,04016   | 0,04076 | +0,00060    | 43                       |   |                                                                                               |

On voit que, pour les six dosages qui précèdent, l'erreur est par excès, malgré la perte par solubilité de l'arséniate ammoniaco-magnésien dans la solution précipitée.

(<sup>1</sup>) O. DUCRU, *Bull. Soc. chim. Paris*, t. XXIII, 1900, p. 904, *Thèse sur les arséniates ammoniacaux*, Paris, 1900.

ir par excès est plus grande dans les trois pre-  
ages, par suite de la solubilité relativement plus  
e l'arséniate ammoniaco-magnésien dans l'eau  
en résulte que le poids de pyroarséniate est la  
e celui qui provient de l'arséniate précipité, de  
provient du liquide de lavage dont le précipité,  
l'entonnoir et le vase à précipiter étaient imbibés.  
voir montré l'impureté du précipité, j'ai cherché  
ions les plus favorables pour compenser autant  
ble la perte par solubilité. J'ai déduit, de nom-  
déterminations pratiques, que la dilution la  
est celle de 1 partie d'arsenic pour 3000 parties  
total (filtrat et liquide de lavage), ou des dilu-  
s'en rapprochent.

es conditions, il n'est ni nécessaire, ni utile de  
rrection de solubilité. Dans le cas contraire, il  
liquer additivement si la dilution est plus grande  
ctivement lorsque la solution arsénicale est très  
e ou le volume des liquides de lavage est  
par rapport au poids du précipité; c'est ce qui  
vent, si on lave un précipité un peu volumineux  
d'une trompe. Si nous comparons les résultats  
u II et les concentrations, on verra qu'ils n'ont  
de correction, ou en tout cas une correction  
e pour le dernier dosage.

ndiquer d'autres déterminations, faites avec des  
liquide très différents, qui confirmeront tout ce  
au sujet de la correction. J'insiste pour rappeler  
ces déterminations et les conclusions qui en  
supposent que la solution arsénicale ne contient  
e chlorure d'ammonium, ni matières fixes et  
ination a été faite avec le résidu d'évaporation  
on nitrique de tout le précipité.

TABLEAU V.

| As.                     |                         | Différence.              | Volume<br>du<br>filtrat. | Volume<br>du<br>liquide<br>de lavage. |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| existant.               | trouvé.                 |                          |                          |                                       |
| <sup>g</sup><br>0,04016 | <sup>g</sup><br>0,04076 | <sup>g</sup><br>+0,00060 | <sup>cm³</sup><br>43     | <sup>cm³</sup><br>85 (¹)              |
| 0,04016                 | 0,04014                 | —0,00002                 | 96                       | 80 (¹)                                |
| 0,08694                 | 0,08693                 | —0,00001                 | 81                       | 150                                   |
| 0,08694                 | 0,08640                 | —0,00054                 | 141                      | 156                                   |
| 0,08694                 | 0,08423                 | —0,00271                 | 84                       | 376                                   |
| 0,43470                 | 0,44060                 | +0,00590                 | 450                      | 290                                   |
| 0,43470                 | 0,43600                 | +0,00130                 | 450                      | 650                                   |

*Action des sels ammoniacaux.* — L'action dissolvante du chlorure d'ammonium est confirmée par les deux déterminations suivantes :

TABLEAU VI.

| As                      |                         | Différence.              | Volume<br>du<br>filtrat. | Volume<br>du<br>liquide<br>de<br>lavage. | Chlorure<br>d'ammonium<br>ajouté. |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------|
| existant.               | trouvé.                 |                          |                          |                                          |                                   |
| <sup>g</sup><br>0,08694 | <sup>g</sup><br>0,08583 | <sup>g</sup><br>—0,00111 | <sup>cm³</sup><br>82     | <sup>cm³</sup><br>132                    | <sup>g</sup><br>5                 |
| 0,08694                 | 0,08613                 | —0,00079                 | 80                       | 128                                      | 3                                 |

Le tartrate d'ammoniaque ne modifie guère la solubilité de l'arséniate ammoniaco-magnésien.

TABLEAU VII.

| As                      |                         | Différence.              | Volume<br>total<br>du<br>liquide. | Acide<br>tartrique<br>ajouté. |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| existant.               | trouvé.                 |                          |                                   |                               |
| <sup>g</sup><br>0,08694 | <sup>g</sup><br>0,08677 | <sup>g</sup><br>—0,00027 | <sup>cm³</sup><br>218             | <sup>g</sup><br>2,5           |
| 0,08694                 | 0,08659                 | —0,00035                 | 236                               | 3                             |

(¹) Lavage avec de l'ammoniaque saturée d'arséniate ammoniaco-magnésien.

On conseille souvent de redissoudre le précipité ammoniaco-magnésien, obtenu en solution tartrique ammoniacale, dans l'acide nitrique ou chlorhydrique pour le reprécipiter ensuite par l'ammoniaque. En opérant la calcination du résidu de l'évaporation de la solution nitrique du précipité, comme je le fais, la reprécipitation est inutile puisque, pendant la calcination, il n'y a pas de réduction de l'arsenic et qu'on n'a pas à craindre la coloration jaune ou brune observée en opérant à la manière habituelle. D'autre part, la double précipitation oblige à deux lavages et, en augmentant le volume total du liquide employé, peut conduire à la même erreur que celle que l'on voulait éviter sans appliquer la correction.

Les deux déterminations suivantes ont été faites par double précipitation et ont conduit à des chiffres trop faibles.

TABLEAU VIII.

| As                      |                         | Différence.              | Volume<br>du liquide<br>total. |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| existant.               | trouvé.                 |                          |                                |
| <sup>g</sup><br>0,08694 | <sup>g</sup><br>0,08631 | <sup>g</sup><br>—0,00063 | <sup>cm³</sup><br>356.         |
| 0,08694                 | 0,08564                 | —0,00130                 | 389                            |

Le sulfure d'ammonium n'augmente pas non plus la solubilité.

TABLEAU IX.

| As                      |                         | Différence.              | Volume<br>total<br>du<br>liquide. | Sulfure<br>d'ammonium<br>ajouté. |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| existant.               | trouvé.                 |                          |                                   |                                  |
| <sup>g</sup><br>0,08694 | <sup>g</sup><br>0,08713 | <sup>g</sup><br>+0,00019 | <sup>cm³</sup><br>200             | <sup>cm³</sup><br>10             |
| 0,08694                 | 0,08672                 | —0,00022                 | 206                               | 5                                |

Le précipité, obtenu dans ces conditions, n'est jamais bien blanc, si nous opérons l'incinération et la calcination à la manière ordinaire; il y a une perte considérable d'arsenic à l'état de sulfure, qui se volatilise. En faisant,

au contraire, la dissolution du précipité par l'acide nitrique, comme je l'ai déjà indiqué, presque tout le soufre restera sur le filtre et la petite quantité qui passe dans la liqueur est facilement oxydée par l'acide nitrique ou par le nitrate d'ammoniaque dans la première partie de la calcination. Le précipité restera blanc pendant toute la durée de la calcination.

*Action des matières fixes de la solution.* — L'existence des matières fixes dans la solution précipitée augmente les impuretés du pyroarséniate et cela se produit même si les matières fixes sont des sels alcalins solubles.

Les deux dosages suivants ont été faits avec une solution additionnée de 5<sup>g</sup> de sulfate de sodium pour 100<sup>cm³</sup> de liquide.

| As                      |                         | Différence.              | Volume<br>du liquide<br>total. |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| existant.               | trouvé.                 |                          |                                |
| <sup>g</sup><br>0,08694 | <sup>g</sup><br>0,08833 | <sup>g</sup><br>+0,00145 | <sup>cm³</sup><br>217          |
| 0,04347                 | 1,04525                 | +0,00178                 | 133                            |

Dans ces cas, très fréquents, il conviendra de faire la redissolution du précipité, suivie d'une nouvelle précipitation, mais alors le résultat sera corrigé, ou non, suivant le volume total du liquide employé.

*Conclusions :* 1° La simple calcination de l'arséniate ammoniaco-magnésien et l'incinération du filtre occasionnent toujours une perte qui peut être très grande et très variable; aussi est-il impossible d'introduire un terme de correction.

2° La dissolution, dans l'acide nitrique chaud, de tout le précipité, lavé et non desséché, suivie de l'évaporation de la solution et de la calcination du résidu dans un creuset de porcelaine, conduit rapidement et facilement à l'obtention du pyroarséniate magnésien pur, sans perte d'arsenic.



3° La solubilité de l'arséniate ammoniaco-magnésien dans l'ammoniaque à 2,5 pour 100, employée pour le lavage, est un peu plus grande que dans la solution précipitée supposée de la composition usuelle. La perte moyenne pour les deux solubilités est de 0<sup>g</sup>,0013 d'arsenic pour 100<sup>cm<sup>3</sup></sup> du liquide total employé (somme du filtrat et des liquides de lavage).

4° La perte résultant de la calcination et de l'incinération étant supprimée, si l'on tient compte de la correction additive compensant la perte par solubilité, on est conduit à des résultats trop forts.

5° L'arséniate ammoniaco-magnésien retient toujours des impuretés dont le poids peut compenser l'erreur qui tient à la solubilité du précipité.

6° La dilution la plus convenable pour que la compensation des erreurs soit complète, ou presque complète, correspond à 1 d'arsenic pour 3000 du liquide total.

En général, dans la pratique, il arrivera que, pour les poids un peu élevés de précipité, le volume du liquide et, par conséquent, la dilution sont moindres que ceux qui sont indiqués. C'est le contraire qui arrive avec des poids faibles de précipité. Dans les analyses ordinaires, nous pouvons accepter, comme limites de tolérance, les dilutions de 1 pour 2500 et de 1 pour 3500, c'est-à-dire qu'entre les deux dilutions la correction n'est pas nécessaire.

Dans la pratique, nous pouvons procéder de la façon suivante : calculer l'arsenic directement du poids de pyroarséniate trouvé et multiplier ce poids successivement par 2500 et 3500. Si le volume total du liquide en centimètres cubés est compris entre ces deux produits, la correction ne sera pas nécessaire. Si le volume total employé est plus grand que le produit du poids de l'arsenic par 3500, il faudra faire une correction *additive* de 0<sup>g</sup>,0013 d'arsenic pour 100<sup>cm<sup>3</sup></sup> de volume en excès. Si,

au contraire, le volume total est plus petit que le produit du poids de l'arsenic par 2500, il faudra soustraire de ce poids 0<sup>g</sup>,0013 par chaque 100<sup>cm</sup><sup>3</sup> de liquide employé en moins.

Dans les analyses rigoureuses, on peut s'arranger de façon à obtenir la dilution de 1 pour 3000.

7° Les conclusions précédentes supposent que la solution précipitée ne contient pas de matières fixes, ni beaucoup de chlorure d'ammonium. Si l'excès de sel ammoniac n'est pas facile à éviter, il conviendra d'augmenter proportionnellement la quantité de mixture et d'ammoniaque libre pour compenser l'action dissolvante du chlorure d'ammonium.

8° Le tartrate et le sulfure d'ammonium ne modifient pas les conclusions précédentes, puisque ces sels n'augmentent pas la solubilité de l'arséniate ammoniaco-magnésien. Quand la calcination est opérée, comme nous l'avons indiquée, ces composés ne produisent pas la réduction de l'arséniate et la double précipitation n'est pas nécessaire.

9° L'existence de substances fixes dans la solution arsenicale augmente les impuretés du précipité. La correction proposée n'est plus applicable. Il faudra pratiquer une seconde précipitation dans la dissolution du premier précipité obtenue par l'acide nitrique. Ensuite, on pourra appliquer la correction en tenant compte du volume total de liquide employé dans les deux précipitations et dans les deux lavages.

---

## DE LA DÉCOMPOSITION DES ALCOOLS NITROBENZyliQUES PAR LES LIQUEURS ALCALINES ;

PAR M. P. CARRÉ.

La décomposition de l'alcool ortho-nitrobenzylique par les liqueurs alcalines a déjà été mentionnée par différents auteurs. D'après Jaffé (<sup>1</sup>), cette décomposition fournit de l'azoxybenzoïque et du nitrotoluène; ce fait est en contradiction avec une expérience de Joh Maier (<sup>2</sup>), qui, traitant les aldéhydes ortho-, méta- et para-nitrobenzyliques par la lessive de soude, obtint les acides azoïques correspondants; cet auteur admet, en effet, que ces acides azoïques résultent de l'oxydation et de la réduction simultanées des alcools nitrobenzyliques qui prennent naissance quand on fait agir la soude étendue sur les aldéhydes nitrobenzyliques. M. Freundler (<sup>3</sup>) ayant répété l'expérience de Jaffé obtint des résultats différents; il m'a conseillé de poursuivre l'étude de cette réaction. Je me suis proposé de déterminer aussi la façon dont se comportent les acides méta- et para-nitrobenzyliques dans les mêmes conditions, afin de comparer la stabilité de ces trois alcools nitrés et leurs modes de décomposition, en présence des alcalis.

### ACTION DES LIQUEURS ALCALINES SUR L'ALCOOL ORTHO-NITROBENZyliQUE.

*Action de la soude aqueuse.* — L'alcool ortho-nitrobenzylique (50<sup>g</sup>), chauffé à 100°, avec la soude

HOPPE SKYLER's, *Zeitschrift für Phys.*, t. II, p. 55.

JOH MAIER, *D. ch. G.*, t. XXXIV, 1901, p. 4134.

FREUNDLER, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 1904, p. 879.

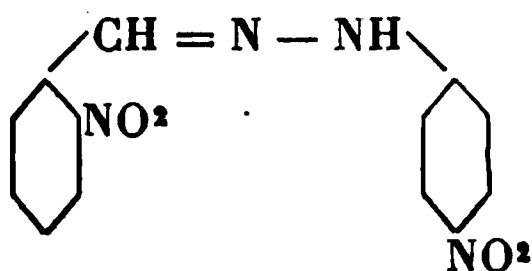
aqueuse à 10 pour 100 (500<sup>g</sup>), est rapidement décomposé et donne une liqueur rouge limpide. La dissolution complète de l'alcool ortho-nitrobenzylique semble indiquer qu'il a été transformé en substances acides; cependant, la liqueur alcaline épuisée par l'éther abandonne une très faible quantité (1<sup>g</sup>) d'une huile dans laquelle on peut caractériser l'aldéhyde ortho-nitrobenzoïque et l'aldéhyde ortho-aminobenzoïque. Cette huile est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique; la solution additionnée de bichlorure de mercure fournit un précipité qui, après cristallisation dans l'eau chaude, se présente en belles aiguilles légèrement grisâtres, fusibles à 149°; leur analyse montre qu'il s'est formé un chloromercurate de l'aldéhyde ortho-aminobenzoïque, de formule



Substance, 0<sup>g</sup>,222; HgS, 0<sup>g</sup>,138; substance, 0<sup>g</sup>,222; AgCl, 0<sup>g</sup>,2255; substance, 1<sup>g</sup>,227; N, 2<sup>cm</sup><sup>3</sup>,9 à 19° (H=762). Soit en centièmes : Hg, 53,4; Cl, 25,1; N, 2,7. Calculé : Hg, 53,2; Cl, 25,2; N, 2,5.

Le dosage du chlore a été effectué sur la substance préalablement débarrassée du mercure par l'hydrogène sulfuré; en présence du mercure, les résultats sont, en effet, faussés par la dissolution d'une partie du chlorure d'argent sous l'influence des sels mercuriques.

La partie insoluble dans l'acide chlorhydrique, traitée par la para-nitrophénylhydrazine en liqueur acétique, fournit la para-nitrophénylhydrazone de l'aldéhyde ortho-nitrobenzoïque



stallise dans l'acide acétique en petits prismes  
bles à  $263^{\circ}$ ; le dosage de l'azote m'a fourni :

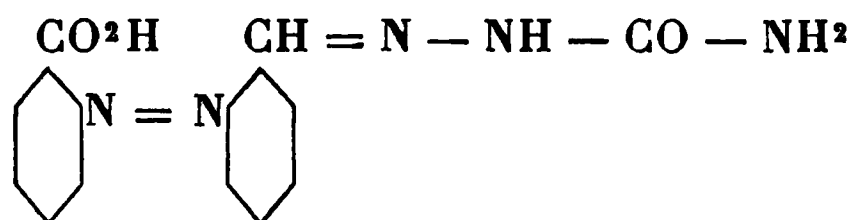
e,  $0^{\text{g}}, 248$ ; N,  $42^{\text{cm}^3}_1$  à  $17^{\circ}$  ( $H = 757^{\text{mm}}$ ).  
tièmes : N, 19,5. Calculé : N, 19,23.

on alcaline, débarrassée des aldéhydes amino-  
zoïque, est acidulée par l'acide chlorhydrique;

un abondant précipité ( $30^{\text{g}}$  environ) formé  
résineuse et d'une partie solide. Le mélange,  
alcool froid, abandonne la totalité de la partie  
et laisse de l'acide ortho-azobenzoïque ( $11^{\text{g}}$  à  
sine soluble dans l'alcool présente des pro-  
euses; cette résine est soluble dans les alcalis;  
la liqueur de Fehling et la liqueur ammonia-  
it, elle est fortement colorée en rouge, ainsi  
utions, enfin elle se dissout dans l'alcool en  
ortions. Cependant, lorsqu'on évapore sa dis-  
oolique pour essayer de la faire cristalliser,  
qu'on l'abandonne à elle-même, au contact de  
eux, en présence de l'eau, elle se transforme  
en une substance jaune très peu soluble dans  
oluble à froid dans les alcalis et non réduc-  
transformation ne se produit plus si la résine,  
l desséchée, a été mise en solution dans l'al-  
; elle paraît donc nécessiter la présence de  
de de la résine et de son produit de trans-  
nous a fourni l'explication de ce phéno-

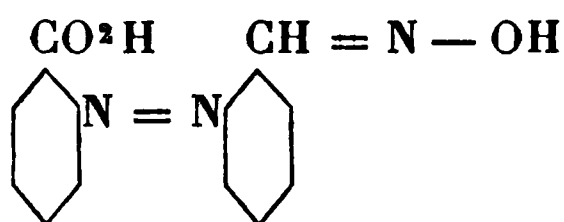
a pas été possible de faire cristalliser le produit  
ais celui-ci, dissous dans la quantité de soude  
nécessaire et additionné de semicarbazide,  
ni une semicarbazone rouge, soluble dans les  
e semicarbazone cristallise dans l'acide acé-  
es aiguilles rouges orangées fusibles à  $240^{\circ}$ ;  
peu soluble dans l'alcool et dans le benzène.  
montre que c'est la semicarbazone de l'aldé-

hyde acide ortho-azobenzoïque



Substance, 0<sup>g</sup>,312; CO<sup>2</sup>, 0<sup>g</sup>,659; H<sup>2</sup>O, 0<sup>g</sup>,119; substance, 0<sup>g</sup>,228; N, 44<sup>cm</sup><sup>3</sup>,1 à 16° (H = 758). Soit en centièmes : C, 57,6; H, 4,25; N, 22,4. Calculé : C, 57,87; H, 4,18; N, 22,5.

J'ai préparé également l'oxime de cet aldéhyde acide azobenzoïque



laquelle cristallise dans l'acide acétique en paillettes rouge orangé fusibles à 232°, peu solubles dans l'alcool et dans le benzène. L'analyse donne les résultats suivants :

Substance, 0<sup>g</sup>,257; CO<sup>2</sup>, 0<sup>g</sup>,585; H<sup>2</sup>O, 0<sup>g</sup>,0985; substance, 0<sup>g</sup>,24; N, 32<sup>cm</sup><sup>3</sup>,1 à 16° (H = 760). Soit en centièmes : C, 62,1; H, 4,27; N, 15,4. Calculé : C, 62,49; H, 4,09; N, 15,6.

Cette semicarbazone et cette oxime ne sont pas altérées par l'eau à froid et restent solubles dans les alcalis.

La substance jaune, qui résulte de la transformation de l'aldéhyde acide azobenzoïque, se présente, après cristallisation dans l'alcool, en lamelles jaunâtres, fusibles vers 294°. Cette substance a déjà été signalée par M. Freundler (<sup>1</sup>), au cours de ses recherches sur les azoïques orthosubstitués; il a montré que sa composition centésimale répond à la formule (C<sup>14</sup>H<sup>8</sup>N<sup>2</sup>O<sup>2</sup>)<sup>n</sup>. L'ébullioscopie de ce corps en solution pyridique indique que sa formule est C<sup>28</sup>H<sup>16</sup>N<sup>4</sup>O<sup>4</sup> :

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 1904, p. 881.

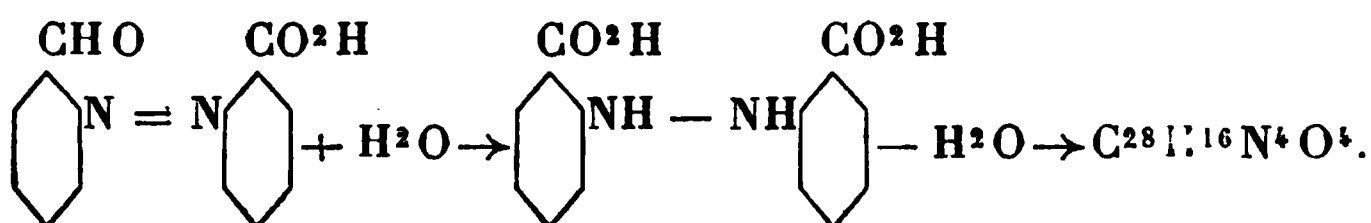
Substance, 1<sup>g</sup>,072; dissolvant, 15<sup>g</sup>,1;  $\alpha = 0^{\circ},41$ ;

$$M = \frac{2950 \times 1,072}{0,42 \times 15,1} = 498.$$

Calculé : 472.

Une longue ébullition avec la soude finit par dissoudre le composé  $C^{28}H^{16}N^4O^4$ ; la solution alcaline, acidulée par l'acide chlorhydrique, abandonne de l'acide ortho-hydrazobenzoïque. D'autre part, il est possible de reproduire ce corps  $C^{28}H^{16}N^4O^4$ , avec un faible rendement il est vrai, en chauffant l'acide ortho-hydrobenzoïque.

Les résultats qui précèdent, ainsi que la comparaison de la transformation de cet aldéhyde acide, avec celles observées par M. Freundler <sup>(1)</sup> sur l'aldéhyde ortho-azobenzoïque, m'ont conduit à admettre le processus suivant pour la formation du composé  $C^{28}H^{16}N^4O^4$ . L'aldéhyde acide azobenzoïque subirait, en présence de l'eau, une oxydation et une réduction simultanées pour donner de l'acide ortho-hydrazobenzoïque, lequel, à l'état naissant, serait ensuite déshydraté :



La liqueur acide séparée de l'acide ortho-azobenzoïque et de l'aldéhyde acide ortho-azobenzoïque est additionnée d'un sel de cuivre en solution acétique; il se forme un précipité d'anthranilate de cuivre qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, m'a fourni environ 4<sup>g</sup> d'acide anthranilique.

La décomposition de l'alcool ortho-nitrobenzylique par la soude aqueuse fournit donc, en majeure partie, de l'al-

---

<sup>(1)</sup> *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 1904, p. 865.

déhyde acide ortho-azobenzoïque, de l'acide ortho-azobenzoïque et, en plus faible quantité, de l'acide anthranilique, les aldéhydes ortho-amino- et ortho-nitrobenzoïques. Lorsque cette décomposition est produite par de la soude plus étendue, la proportion d'acide anthranilique augmente aux dépens des quantités d'acide azobenzoïque et d'aldéhyde acide azobenzoïque. Dans aucun cas, je n'ai rencontré d'ortho-nitrotoluène, ni d'acide ortho-azoxybenzoïque, contrairement aux indications de M. Jaffé.

2° *Action de la soude alcoolique.* — La soude alcoolique réalise une décomposition différente de celle produite par la soude aqueuse. Les substances formées sont, à très peu de chose près, les mêmes que celles obtenues par M. Freundler (*loc. cit.*), en étudiant la réduction de l'alcool orthonitrobenzylique en solution alcaline par la poudre de zinc.

50<sup>g</sup> d'alcool o.-nitrobenzylique ont été dissous dans 250<sup>g</sup> d'alcool ordinaire, additionnés de 100<sup>g</sup> de lessive de soude et chauffés au bain-marie; la décomposition est très rapide, et lorsque la teneur en soude est plus élevée, elle provoque une vive ébullition de l'alcool; on évapore l'alcool, on étend d'eau et l'on extrait par l'éther. La solution éthérée abandonne un mélange de substances (2<sup>g</sup>), qui est distillé dans le vide sous 20<sup>mm</sup>-25<sup>mm</sup>. La fraction qui passe au-dessous de 150° abandonne des cristaux qui, séparés de la partie liquide et purifiés par cristallisation dans le chloroforme, ont été identifiés avec l'alcool ortho-aminobenzylique (fusible à 81°). La partie liquide entraînée par la vapeur d'eau fournit un mélange d'aldéhyde ortho-aminobenzoïque et d'anthranile; j'ai réussi à séparer ces deux corps, par l'intermédiaire de leurs chloromercurates; celui d'anthranile est, en effet, presque insoluble dans l'eau froide, tandis que celui de l'aldéhyde ortho-aminobenzoïque est assez soluble; ce dernier a été identifié avec celui précédemment obtenu. Quant au chlo-



romercurate d'anthranile ainsi préparé, il fond à 178° (<sup>1</sup>), et dérive bien de l'anthranile comme le montre le dosage du mercure :

Subst. 0<sup>g</sup>,422; HgS, 0<sup>g</sup>,254. Soit en centièmes : 51,6.  
Calculé : 51,4.

La formation de l'anthranile en liqueur alcaline constitue, ainsi que l'a fait remarquer M. Freundler (*loc. cit.*), une preuve de plus contre sa formule amidique.

La distillation du mélange provenant de l'extraction à l'éther n'a pas été poursuivie, car le résidu se trouvait en quantité trop faible; ce résidu fournit un chloroplatinate fusible à 222°-223°, probablement le chloroplatinate de l'alcool indazyl-*o.*-benzylique (<sup>2</sup>).

La liqueur alcaline, épuisée par l'éther, est acidulée par l'acide chlorhydrique; elle abandonne un mélange d'acide indazyl-*o.*-benzoïque, et d'aldéhyde acide *o.*-azobenzoïque. L'acide indazyl-*o.*-benzoïque, séparé par dissolution dans l'éther, constitue le produit principal de la réaction (27<sup>g</sup>); la partie insoluble dans l'éther (12<sup>g</sup>) est résineuse et présente toutes les propriétés de l'aldéhyde acide *o.*-azobenzoïque.

La solution chlorhydrique additionnée d'un sel de cuivre en liqueur acétique fournit un précipité d'anthranilate de cuivre, qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, m'a donné environ 1<sup>g</sup> d'acide anthranilique.

Les produits principaux formés par l'action de la soude alcoolique sur l'alcool orthonitrobenzylique sont donc l'acide indazyl-*o.*-benzoïque et l'aldéhyde acide *o.*-azobenzoïque; il se forme aussi, en très faible quantité, l'alcool *o.*-aminobenzylique, l'aldéhyde *o.*-aminobenzoïque, l'anthranile, l'acide anthranilique et l'alcool indazyl-*o.*-benzylique.

L'éthylate de soude agit d'une façon analogue à la soude

---

(<sup>1</sup>) BAMBERGER, *D. ch. G.*, t. III, 1901, p. 3875.

(<sup>2</sup>) FREUNDLER (*loc. cit.*).

alcoolique, avec cette petite différence que la proportion du groupement alcool non altéré dans l'alcool *o.*-nitrobenzylique est un peu plus élevée.

Si nous examinons les résultats précédents, nous voyons que, sous l'influence de la soude aqueuse, l'alcool *o.*-nitrobenzylique subit des phénomènes d'oxydation et de réduction aux dépens de son groupement nitré et de son groupement alcool; ce dernier disparaît complètement pour être transformé en groupement acide ou en groupement aldéhydique. Sous l'influence de la soude alcoolique, la réduction du groupe  $\text{NO}^2$  s'effectue en partie aux dépens de l'alcool introduit, en partie aux dépens de l'alcool *o.*-nitrobenzylique; nous retrouvons alors des composés alcooliques, et des composés indazyliques qui peuvent provenir de la déshydratation d'alcools azoïques ainsi que l'a établi M. Freundler (*loc. cit.*).

#### ACTION DES LIQUEURS ALCALINES SUR L'ALCOOL MÉTA-NITROBENZYLIQUE.

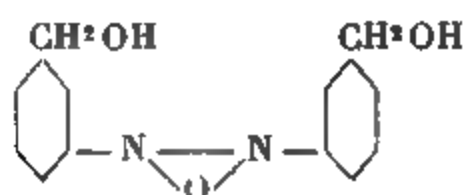
L'alcool méta-nitrobenzylique a été préparé d'après les indications de Becker <sup>(1)</sup>; on laisse en contact 2 parties de méta-nitrobenzaldéhyde, 1 partie de soude et 6 parties d'eau; en agitant le mélange par un courant d'air, la réaction est terminée en 5 ou 6 heures. L'alcool formé est extrait à l'éther, puis distillé dans le vide; lorsque la distillation de cet alcool est effectuée dans un vide insuffisant, sous une pression de 8<sup>cm</sup> à 10<sup>cm</sup> par exemple, il est partiellement décomposé; il se forme un produit presque insoluble dans l'alcool froid, qui cristallise dans ce dissolvant en aiguilles blanches fusibles à 114°. J'ai vérifié que ce produit provenait bien de l'action de la chaleur sur l'alcool méta-nitrobenzylique, en chauffant vers 250°, à l'air libre, de l'alcool métanitrobenzylique pur, ne précipitant pas par l'alcool; ce carac-

---

(<sup>1</sup>) *D. ch. G.*, t. XV, p. 2090.

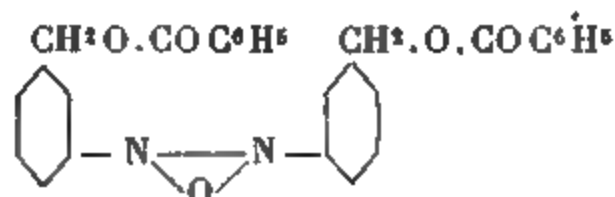
met, en effet, d'y reconnaître de faibles quantités  
nit de décomposition; l'étude de ce dernier sera  
vie.

*on de la soude aqueuse.* — L'alcool méta-ni-  
ylique (25<sup>g</sup>) chauffé à 100° avec la soude aqueuse  
ur 100 (50<sup>g</sup>) pendant 1 heure environ, est com-  
nt décomposé; cette décomposition est plus lente  
e de l'alcool ortho-nitré. Il reste, après refroidisse-  
o à 12 pour 100 d'une substance insoluble qui est  
lavée à l'eau, puis avec de l'eau légèrement aci-  
our éliminer les dernières traces de soude. Cette  
ce est très soluble dans l'alcool, moins soluble dans  
ène, et cristallise dans ce dernier dissolvant en  
aiguilles très faiblement jaunâtres, fusibles à 86°;  
est de l'alcool méta-azoxybenzylique; en effet, il  
e deux groupements alcools puisqu'il donne un  
dibenzoylé, et il présente la transposition des  
ous l'influence de l'acide sulfurique concentré,  
ransforme en un azoïque rouge; son analyse ré-  
ailleurs à la formule :



0<sup>g</sup>,226; CO<sup>2</sup>, 0<sup>g</sup>,543; H<sup>2</sup>O, 0<sup>g</sup>,113; subst., 0<sup>g</sup>,384;  
°,9 à 17° (H = 766<sup>mm</sup>,5). Soit en centièmes :  
; H, 5,55; N, 10,75. Calculé : C, 65,1; H, 5,42;  
5.

lcool méta-azoxybenzylique traité par le chlorure  
oyle en présence de pyridine fournit un dérivé  
ylé :



qui cristallise dans l'alcool en lamelles blanches fusibles à  $97^{\circ}$ ; il est très soluble dans la pyridine, très peu soluble dans le benzène, assez soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'alcool froid. Son analyse donne les résultats suivants : subst. :  $0^{\text{g}},208$ ;  $\text{CO}^2$ ,  $0^{\text{g}},5495$ ;  $\text{H}^2\text{O}$ ,  $0^{\text{g}},0915$ . Soit en centièmes : C, 72,05; H, 4,9. Calculé : C, 72,1; H, 4,72.

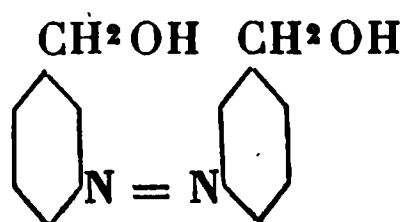
La liqueur alcaline précipitée par l'acide chlorhydrique abandonne un mélange d'acide méta-nitrobenzoïque et d'acide méta-azoxybenzoïque; en effet, l'eau bouillante sépare de ce précipité un corps blanc ( $1^{\text{g}}$  à  $2^{\text{g}}$ ) fusible à  $141^{\circ}$ ; la majeure partie ( $15^{\text{g}}$  à  $16^{\text{g}}$ ) est presque insoluble dans les dissolvants usuels; on peut la faire cristalliser dans l'acide acétique qui, à l'ébullition, en dissout 0,50 pour 100, et laisse déposer par refroidissement des aiguilles microscopiques presque blanches qui fondent en se décomposant (sur le bloc Maquenne), vers  $345^{\circ}$  (on indique  $320^{\circ}$  pour le point de fusion de cet acide, mais cette température ne répond probablement pas au point de fusion instantané de l'acide méta-azoxybenzoïque). L'analyse de cet acide concorde du reste avec la formule  $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{N}^2\text{O}^5$ .

Subst.,  $0^{\text{g}},24$ ;  $\text{CO}^2$ ,  $0^{\text{g}},517$ ;  $\text{H}^2\text{O}$ ,  $0^{\text{g}},08$ . Soit en centièmes : C, 58,8; H, 3,6. Calculé : C, 58,74; H, 3,49. De plus il est transformé par l'acide sulfurique concentré en un azoïque rouge.

La décomposition de l'alcool méta-nitrobenzylique par la soude aqueuse fournit donc de l'alcool méta-azoxybenzylique, de l'acide méta-nitrobenzoïque, et de l'acide méta-azoxybenzoïque; ce dernier constitue le produit principal de la réaction.

*La soude alcoolique* réalise une décomposition différente et plus rapide de l'alcool méta-nitrobenzylique. Il se forme 8 à 10 pour 100 d'une substance insoluble dans les alcalis, très soluble dans l'alcool, et qui cristallise

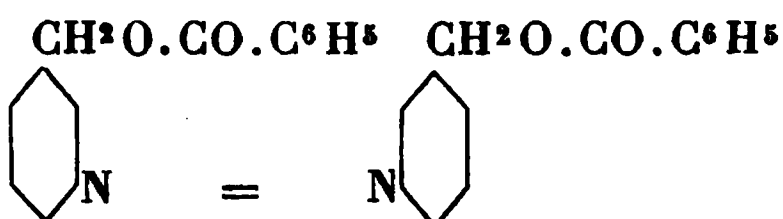
dans le benzène en belles aiguilles orangées fusibles à 106°; cette portion est formée d'alcool méta-azobenzyl-lique



ainsi que le prouve l'analyse :

Subst., 0<sup>g</sup>,310; CO<sup>2</sup>, 0<sup>g</sup>,793; H<sup>2</sup>O, 0<sup>g</sup>,165; subst., 0<sup>g</sup>,355; N, 36<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 1 à 17° (H = 755). — Soit en centièmes : C, 69,7; H, 5,9; N, 11,6. — Calculé : C, 69,42; H, 5,78; N, 11,57.

Cet alcool, traité par le chlorure de benzoyle, fournit un dérivé dibenzoylé, presque insoluble dans le benzène, qui cristallise dans l'alcool en lamelles orangées, moins foncées que l'alcool dont il dérive, fusibles à 124°, et dont l'analyse répond à la formule :



Subst., 0<sup>g</sup>,245; CO<sup>2</sup>, 0<sup>g</sup>,671; H<sup>2</sup>O, 0<sup>g</sup>,11. — Soit en centièmes : 74,6; H, 4,98. — Calculé : C, 74,66; H, 4,88.

La liqueur alcaline, séparée de l'alcool méta-azobenzyl-lique, et acidulée par l'acide chlorhydrique, fournit un précipité jaune constitué par de l'acide méta-azobenzoïque, lequel cristallise dans l'acide acétique en aiguilles microscopiques jaunes, fusibles en se décomposant vers 340°, et pour lesquelles l'analyse donne les résultats suivants :

Subst., 0<sup>g</sup>,27; CO<sup>2</sup>, 0<sup>g</sup>,6155; H<sup>2</sup>O, 0<sup>g</sup>,094. — Soit en centièmes : C, 62,1; H, 3,8. — Calculé : C, 62,2; H, 3,7.

La liqueur chlorhydrique séparée de l'acide azoben-

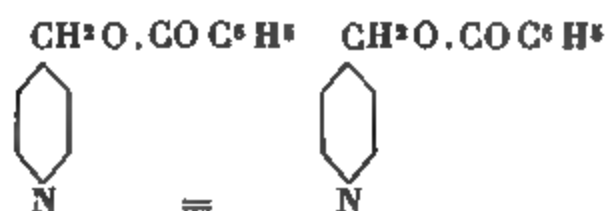
zoïque ne précipite pas sensiblement par les sels de cuivre en liqueur acétique; ce qui indique l'absence d'acide amino-benzoïque.

La décomposition de l'alcool méta-nitrobenzylique par les liqueurs alcalines est donc beaucoup moins complexe que celle de l'alcool ortho-nitrobenzylique; elle fournit uniquement des produits d'oxydation du groupement alcool, et de réduction du groupement nitré, réduction qui s'effectue aux dépens du groupement alcool dans le cas de la soude aqueuse, et à la fois aux dépens du groupement alcool et de l'alcool éthylique dans le cas de la soude alcoolique; cependant la proportion du groupement alcool non altéré dans ce dernier cas est plus faible que dans le cas de l'alcool ortho-nitrobenzylique. Enfin, il ne se forme pas de produits aminés.

ACTION DES LIQUEURS ALCALINES  
SUR L'ALCOOL PARA-NITROBENZYLIQUE.

*Action de la soude aqueuse.* — L'alcool para-nitrobenzylique est décomposé par la soude aqueuse, plus rapidement que l'alcool méta, mais plus lentement que l'alcool ortho-nitré. Chauffé avec la soude aqueuse à 10 pour 100, il paraît se dissoudre entièrement, mais la liqueur abandonne, après refroidissement, une faible proportion (6 à 7 pour 100) de substances insolubles dans la liqueur alcaline; cette portion lavée à l'eau, puis avec de l'eau légèrement chlorhydrique, et desséchée à 100°, est peu soluble dans l'alcool et le benzène; elle est constituée par un mélange, pour lequel j'ai dû me borner à caractériser les composants par leurs dérivés. Il s'y trouve de l'aldéhyde para-azobenzoïque, qui en forme la plus grande partie, avec une quantité un peu plus faible d'alcool para-azobenzylique. Ce mélange traité par la phénylhydrazone en liqueur acétique fournit, en effet,

énylhydrazone de l'aldéhyde para-azobenzoïque (1), à 278°, facilement reconnaissable à la coloration qu'elle fournit avec l'acide sulfurique concentré; par le chlorure de benzoyle, il fournit un composé cristallisé par cristallisation dans l'alcool, forme de fines aiguilles rouges fusibles à 164°, identique avec le dérivé obtenu préparé à partir de l'alcool para-azobenzyle; l'analyse répond à la formule :



t., 0,314; CO<sub>2</sub>, 0,862; H<sub>2</sub>O, 0,144. — Soit  
 ièmes : C, 74,75; H, 5,09, — Calculé : C, 74,65;

est arrivé aussi de rencontrer, dans cette portion  
 le dans les alcalis, des traces (0,1 à 0,2) d'une  
 ce jaune, presque insoluble dans l'alcool, fusible  
 4°, qui paraît être identique avec l'éther formyl-  
 que de la para-nitrobenzaloxime (2) décrit par  
 Alway. La proportion de cette substance aug-  
 ments légèrement lorsque la décomposition de l'al-  
 a-nitrobenzyle est effectuée sous l'influence de  
 l'acide concentrée.

queur alcaline, séparée des corps précédents et  
 ée par l'acide chlorhydrique, fournit un mélange  
 para-nitrobenzoïque (10 pour 100 environ) et  
 para-azobenzoïque (60 pour 100 environ); ces  
 composés ont été séparés par cristallisation dans  
 acétique, il se dépose d'abord des aiguilles micro-  
 es, rouges, qui se décomposent sans fondre vers  
 t qui sont formées d'acide para-azobenzoïque;

UNDLER, *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, 1904, p. 454.  
*ch. Gesell.*, t. XXXVI, 1903, p. 2307.

#### 1. ALCOOLS NITROBENZ-

se dépose de l'acide p  
", après purification  
e, obtenue dans ce c  
ournie dans les mén  
enzylique.

e l'alcool para-nitrob  
nit donc, comme pr  
obenzoïque, et de l'ac  
faibles quantités d'a  
ol para-azobenzyliqu  
que de la para-nitro  
e transforme l'alcool  
-azobenzoïque (70 p  
que (8 à 10 pour 10  
iguilles rouges fusib  
si préparé le dérivé

e l'alcool para-nitrol  
se rapproche donc k  
que de celui de l'alco  
plus de dérivés amii

#### CONCLUSIONS.

méta- et para-nitrobenz  
aline, des phénomènes  
et de réduction aux dépens de leurs group  
et de leurs groupements alcools. La stabilité  
alcools vis-à-vis des alcalis croît du dérivé  
rivé méta, en passant par le dérivé para. L  
tion de l'alcool ortho se distingue de cel  
méta et para par sa plus grande rapidité, et

---

(<sup>1</sup>) FREUNDLER, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 1904, 1



tion de substances qui résultent de la facilité de réaction des groupements situés en ortho, tandis que les alcools méta et para fournissent exclusivement des produits qui résultent de l'oxydation du groupement alcool, ou de la réduction du groupement nitré. L'alcool ortho-nitré se différencie encore par la présence, dans ses produits de décomposition, de substances aminées qui ne se forment pas avec les alcools méta- et para-nitrobenzyliques.



## RECHERCHES SUR LA DISSOCIATION DES CARBONATES ALCALINS ;

PAR M. PAUL LEBEAU.



Les carbonates métalliques sont, pour la plupart, facilement décomposés, sous l'action de la chaleur, en donnant un oxyde métallique et de l'anhydride carbonique. Les températures auxquelles commencent ces décompositions pour les différents carbonates varient dans des limites assez étendues. Elles se produisent à des températures relativement peu élevées pour les carbonates des métaux lourds, alors que, pour les carbonates alcalino-terreux, elles ne deviennent notables qu'au-dessus du rouge. On attribue aux carbonates alcalins une stabilité beaucoup plus grande et on les considère généralement comme pouvant être fondus sans décomposition, mais aucune expérience précise ne paraît avoir été faite jusqu'ici sur ce sujet. Le présent travail a été entrepris dans le but de combler cette lacune dans nos connaissances sur les propriétés de ces importants composés.

## CARBONATE DE LITHIUM.

Le carbonate de lithium a été surtout étudié par M. Troost qui en a décrit les principales propriétés dans son important Mémoire sur le lithium et les sels de lithine. Il a insisté particulièrement sur la décomposition de ce carbonate sous l'action de la chaleur. Cette décomposition commence, d'après ce savant, bien avant la température de fusion et se poursuit ensuite d'abord rapidement, puis plus lentement. En maintenant le sel pendant 1 heure à la température la plus haute que peut fournir la lampe-forge de Deville, M. Troost put chasser les  $\frac{4}{5}$  de l'acide carbonique; mais, dans aucun cas, il ne réussit à décomposer complètement ce carbonate.

Pour reprendre cette étude de l'action de la chaleur sur le carbonate de lithium et les autres carbonates alcalins nous avons utilisé toujours le dispositif suivant :

Le carbonate alcalin était placé dans une petite nacelle de platine disposée dans l'intérieur d'un tube de porcelaine, dont l'une des extrémités était fermée et l'autre en communication avec une trompe à mercure munie d'un tube barométrique. La partie du tube contenant la nacelle était chauffée à l'aide d'un petit four électrique à résistance de M. Charpy. Un rhéostat intercalé dans le circuit de ce four permettait de faire varier la température ou de la maintenir constante pendant un temps donné. La température était évaluée au moyen de la pince thermo-électrique. Après avoir fait le vide dans l'appareil on élève progressivement la température.

Pour le carbonate de lithium, au-dessous de  $600^{\circ}$  il ne se produit aucune dépression de la colonne de mercure, et le vide se maintient parfaitement. Un peu au-dessus de ce point la dissociation commence. Nous donnons ci-dessous les pressions observées jusqu'à  $1000^{\circ}$  :

| Température. | Pression<br>en millim.<br>de mercure | Tempéra |
|--------------|--------------------------------------|---------|
| 580° .....   | 0                                    | 800     |
| 610 .....    | 1                                    | 830     |
| 620 .....    | 3                                    | 840     |
| 640 .....    | 8                                    | 860     |
| 710 .....    | 16                                   | 890     |
| 740 .....    | 19                                   | 930     |
| 770 .....    | 23                                   | 1000    |

Vers 1200° la pression atteint 300°

En raison de cette dissociation re carbonate de lithium, il nous semblait la préparation de l'oxyde de lithium saut de soumettre le carbonate de ce n température supérieure à 600°, en a l'anhydride carbonique libéré d'une fa de la trompe.

Dans un premier essai, nous avons tité exactement pesée de carbonate faible pour permettre de recueillir c carbonique.

Nous employions 0<sup>g</sup>, 2276 de carbo de chauffe à 1000° le vide se mainte Le gaz recueilli occupait un volume qu correspondait à 66<sup>cm³</sup>, 53, soit en poi dride carbonique. Le poids de carb donné théoriquement 0<sup>g</sup>, 1353. Nou réter l'expérience. Après refroidisse rée du tube était absolument vide et

L'oxyde de lithium produit avait été tilisé; nous avons, en effet, constaté fortement corrodé la couverture du tub avec elle. Un autre essai, fait sur une plus considérable, nous a donné le Enfin la dissociation du carbonate s

bien dans un courant de gaz hydrogène et permet de réaliser en peu de temps, à  $1000^{\circ}$ , cette volatilisation apparente du carbonate de lithium.

Sous l'action de la chaleur, le carbonate de lithium commence donc à se décomposer vers  $600^{\circ}$  et, déjà à cette température, l'oxyde de lithium possède une tension de vapeur telle qu'il peut être complètement volatilisé.

## CARBONATE DE SODIUM.

On a constaté jusqu'ici que ce sel se décomposait faiblement au rouge blanc et que sa dissociation était favorisée par un courant d'air bien dépouillé d'anhydride carbonique ou par un courant de vapeur d'eau qui produit de l'hydrate de sodium. En le chauffant dans le vide, nous avons vu la dissociation commencer vers  $700^{\circ}$  et devenir très sensible vers  $1000^{\circ}$ . Voici les pressions observées :

| Température. | Pression<br>en millim.<br>de mercure. | Température. | Pression<br>en millim.<br>de mercure. |
|--------------|---------------------------------------|--------------|---------------------------------------|
| $^{\circ}$   |                                       | $^{\circ}$   |                                       |
| 700.....     | 1                                     | 1050.....    | 16                                    |
| 730.....     | 1,5                                   | 1080.....    | 19                                    |
| 820.....     | 2,5                                   | 1100.....    | 21                                    |
| 880.....     | 10                                    | 1150.....    | 28                                    |
| 990.....     | 12                                    | 1180.....    | 38                                    |
| 1010.....    | 14                                    | 1200.....    | 41                                    |

Si, après avoir chauffé à  $1200^{\circ}$ , on laisse ensuite la température s'abaisser, l'absorption de l'anhydride carbonique ne se produit que d'une façon très incomplète, la majeure partie de l'oxyde de sodium étant combinée avec la couverte du tube de porcelaine dans lequel a lieu l'expérience. D'autre part, si l'on élève de nouveau la température, les pressions observées diffèrent parfois notablement des premières. Ce fait s'explique aisément, le système étant essentiellement variant. L'oxyde de sodium produit peut,

ffet, se dissoudre dans le carbone. En outre, se déposer dans les parties de l'appareil où il n'agira plus et pourra alors absorber une partie du gaz et donner du carbonate neutre de sodium. On conçoit que, dans ce cas, il n'y a pas de limite bien fixe pour la tension. Toutefois, si l'on détermine les pressions de la vapeur progressive de la chaleur sur le carbonate, on obtient de bonnes tensions réelles. On a maintenant environ 1<sup>er</sup> de carbonate de sodium à température de 1000° et en faisant l'expérience à l'aide de la trompe à mercure pour la volatilisation complète.

## CARBONATE DE POTASSIUM

Le carbonate de potassium est le plus stable que celui de sodium. Il se décompose de l'anhydride carbonique. Dans le vide, il se dissocie à 90°. Vers 1000° sa décomposition est complète. Celle du carbonate de sodium est à être complètement volatilisé :

| Température. | Pression<br>en millim.<br>de mercure. | Temp. |
|--------------|---------------------------------------|-------|
| 130.....     | 0                                     | 9     |
| 190.....     | 0,5                                   | 9     |
| 110.....     | 1                                     | 10    |
| 190.....     | 3                                     | 10    |

## CARBONATE DE RUBIDIUM.

Le carbonate de rubidium que nous avons utilisé a été préparé à l'aide de chloroplatinate de rubidium pur obtenu par précipitation fractionnée, au moyen du chlorure de platine, d'un chlorure de rubidium sensiblement pur. Nous avons rejeté les premières et les dernières portions susceptibles de renfermer les unes de petites quantités de potassium, les autres un peu de cæsium. Le chloroplatinate, lavé à l'eau bouillante puis desséché, a été réduit par l'hydrogène. Le chlorure résultant a été transformé en sulfate. Ce dernier, traité par l'eau de baryte en excès, a donné une solution d'hydrate de rubidium. Le baryum a été éliminé par un courant de gaz carbonique et, après filtration, on a carbonaté jusqu'à saturation. La solution de bicarbonate ainsi produite a été évaporée à sec et le résidu calciné et fondu.

Le carbonate de rubidium commence à se dissocier dans le vide un peu au-dessous de  $740^{\circ}$  :

| Température.        | Pression<br>en millim.<br>de mercure. | Température.         | Pression<br>en millim.<br>de mercure. |
|---------------------|---------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|
| $690^{\circ}$ ..... | 0                                     | $900^{\circ}$ .....  | 10                                    |
| $740^{\circ}$ ..... | 2                                     | $990^{\circ}$ .....  | 18                                    |
| $830^{\circ}$ ..... | 6                                     | $1020^{\circ}$ ..... | 20                                    |
| $870^{\circ}$ ..... | 8                                     | $1080^{\circ}$ ..... | 33                                    |

A partir de  $1000^{\circ}$  la dissociation se produit plus rapidement que pour les carbonates de potassium et de sodium, et la volatilisation complète est obtenue facilement.

## CARBONATE DE CÆSIUM.

Le carbonate de cæsium a été purifié par dissolution dans l'alcool concentré bouillant. Dans le cours de ces traitements, nous avons constaté la formation d'un carbo-

hydraté cristallisé contenant  
i correspond sensiblement à



lige 15,54 pour 100 d'eau.  
dissociation du carbonate  
vers 600°. Elle se produit  
00° et devient comparable  
m :

| Température. | Pression<br>en millim.<br>de mercure. | Temps |
|--------------|---------------------------------------|-------|
| 0            |                                       |       |
| 0.....       | 2                                     |       |
| 10.....      | 4                                     |       |
| 15.....      | 6                                     |       |
| 20.....      | 8                                     |       |
| 30.....      | 12                                    |       |
| 40.....      | 32                                    |       |

ces déterminations il résulte  
qu'ils sont dissociables dans le  
vide. Dans tous ces carbonates, la température de dissociation est  
sensiblement au-dessous de leur  
point de fusion. Nous croyons devoir insister sur ces  
observations observées, ainsi que nous l'avons fait pour le  
cas du carbonate de sodium. Les résultats obtenus sont  
les mêmes comme ayant une valeur comparable à celle  
de dissociation. Plusieurs expériences ont été faites pour  
vérifier la mesure exacte du point de dissociation et de la  
volatilité des oxydes alcalins. On a constaté que la volatilité  
est plus ou moins considérable. A ces faits qui entraînent  
encore s'ajouter la volatilité du carbonate alcalin. On a  
constaté que le carbonate alcalin se volatilise dans le tube  
de porcelaine, et qu'il y a une certaine quantité de gaz carbonique  
libérée.

Depuis nos premières publications sur la *Dissociation des carbonates alcalins* <sup>(1)</sup> M. Wittorf <sup>(2)</sup>, dans une série d'expériences faites avec un dispositif entièrement différent de celui que nous avons adopté, a reconnu que les carbonates de lithium, de sodium et de potassium se dissociaient nettement de 800° à 900°. Pour les carbonates de cæsium et de rubidium, il ne se produirait à cette température qu'une volatilisation et, par suite, la dissociation de ces deux carbonates ne serait nullement démontrée dans nos expériences, l'anhydride carbonique provenant uniquement de l'action de la vapeur de carbonate sur la couverte siliceuse du tube.

Pour évaluer la volatilité ou la dissociation des carbonates alcalins, M. Wittorf chauffe un poids déterminé de sel variant entre 1<sup>g</sup>,5 et 3<sup>g</sup> dans un creuset de platine. Ce creuset est maintenu à 870°. Cette température est obtenue, en donnant au creuset une certaine inclinaison à une distance convenable de la flamme d'un brûleur à gaz. On peut craindre, avec un tel dispositif, que les produits de la combustion du gaz du brûleur ne puissent intervenir et fausser les résultats. Nous avons pensé qu'il était nécessaire de faire de nouvelles expériences sur la volatilité des carbonates alcalins en se plaçant dans des conditions de précision plus rigoureuses.

Nous avons chauffé dans un tube de porcelaine, traversé par un courant lent d'anhydride carbonique, des poids connus de carbonates alcalins. Le carbonate alcalin était placé dans une petite nacelle de platine disposée dans la partie centrale du tube de porcelaine, où un couple thermo-électrique permettait de mesurer la température.

Le carbonate était pesé après avoir été préalablement fondu dans un courant de gaz carbonique. Il était ensuite

---

(<sup>1</sup>) P. LEBEAU; *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 1256, et t. CXXXVII, 1903, p. 1255.

(<sup>2</sup>) Von WITTORF, *Zeit. anorgan. Chemie*, t. XXXIX, 1904, p. 187.



chauffé pendant plusieurs heures à une température donnée puis pesé de nouveau. Nous avons soin de retirer la nacelle avant d'avoir atteint une température inférieure à  $100^{\circ}$  afin d'éviter la formation d'un bicarbonate. Nous avons obtenu les résultats suivants :

*1° Carbonate de lithium.*

|                                                                         |                     |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Poids de carbonate de lithium fondu initial.....                        | <sup>g</sup> 1,1984 |
| Poids de ce carbonate après 3 heures de chauffe à $780^{\circ}$ .       | 1,1988              |
| Poids après 4 heures de chauffe à $940^{\circ}$ .....                   | 1,1984              |
| Poids après 2 heures de chauffe à $1180^{\circ}$ - $1200^{\circ}$ ..... | 1,1986              |

Le carbonate de lithium, qui est de beaucoup le plus dissociable, n'est donc pas volatil dans les limites de températures entre lesquelles nous avons étudié sa dissociation.

*2° Carbonate de sodium.*

|                                                        |                     |
|--------------------------------------------------------|---------------------|
| Poids de carbonate fondu initial.....                  | <sup>g</sup> 1,5592 |
| Poids après 4 heures de chauffe à $920^{\circ}$ .....  | 1,5586              |
| Poids après 3 heures de chauffe à $1115^{\circ}$ ..... | 1,5588              |
| Poids après 4 heures de chauffe à $1265^{\circ}$ ..... | 1,5584              |

Dans le cas du carbonate de sodium la volatilité peut être considérée comme à peu près nulle et, par suite, elle ne peut gêner en rien la mesure de la dissociation.

*3° Carbonate de potassium.*

|                                                                               |                     |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Poids de carbonate fondu.....                                                 | <sup>g</sup> 2,2276 |
| Poids de carbonate après chauffe de 7 heures à $1090^{\circ}$ ....            | 2,2266              |
| Poids de carbonate après chauffe de 4 heures à $1100^{\circ}$ .               | 2,2266              |
| Poids de carbonate après chauffe de 1 heure 30 minutes à $1205^{\circ}$ ..... | 2,2270              |

*4° Carbonate de rubidium.*

|                                                                 |                     |
|-----------------------------------------------------------------|---------------------|
| Poids de carbonate fondu initial.....                           | <sup>g</sup> 1,6828 |
| Poids après chauffe de 5 heures à $1085^{\circ}$ .....          | 1,683               |
| Poids après nouvelle chauffe de 2 heures à $1100^{\circ}$ ..... | 1,6826              |

5° *Carbonate de cæsium.*

|                                                       |                     |
|-------------------------------------------------------|---------------------|
| Poids de carbonate de cæsium fondu initial.....       | <sup>g</sup> 2,2544 |
| Poids après chauffe de 2 heures à 1050°.....          | 2,2514              |
| Poids après nouvelle chauffe de 4 heures à 1110°..... | 2,247               |
| Poids après chauffe de 4 heures à 1200°.....          | 2,1711              |

Parmi les trois derniers carbonates seul le carbonate de cæsium possède une volatilité appréciable. Il en résulte que les pressions que nous avons observées sont certainement supérieures aux tensions correspondantes de dissociation aux mêmes températures. La concentration en oxyde, du carbonate durant la dissociation, ne peut être évaluée par suite de la volatilité de cet oxyde; cependant nous avons reconnu que la dissociation de ce carbonate se produisait nettement en dehors de toute action sur une matière siliceuse au moyen de l'expérience suivante :

Dans l'appareil décrit plus haut nous avons placé, dans le tube de porcelaine, un tube en platine fermé à une extrémité et contenant la nacelle de platine dans laquelle se trouvait le carbonate de cæsium. Ce tube de platine, d'une longueur de 25<sup>cm</sup>, était chauffé seulement près de l'extrémité fermée où était disposée la nacelle, la majeure partie du tube reposant au contraire dans la partie refroidie du tube de porcelaine. La dissociation seule pouvait ici donner lieu à un dégagement de gaz carbonique. Il était *a priori* impossible de la mesurer par suite de la recombinaison de l'anhydride carbonique et de l'oxyde dans la portion du tube de platine refroidie, mais il était permis d'espérer qu'une petite quantité de ce gaz pouvait échapper à la combinaison et être recueillie au moyen de la trompe à mercure. En chauffant ainsi à 720° environ 1<sup>g</sup> de carbonate de cæsium nous avons pu isoler, après 35 minutes, 1<sup>cm</sup><sup>3</sup>,5 de gaz carbonique.

La dissociation de ces carbonates alcalins en gaz carbonique et en oxyde entraîne une sorte de volatilisation

de ces carbonates, qui est surtout carbonate de lithium. En la produisant et en traitant ces substances, on peut obtenir avec facilité, ainsi qu'il résulte de nos précédents travaux, un grand nombre de composés nouveaux, augmenter nos connaissances encore incomplètes des propriétés des oxydes alcalins anhydres.

---

### *ERRATA.*

8<sup>e</sup> Série, Tome VI, septem.

---

#### Mémoire de M. *Blonde*

Par suite d'une erreur regrettable de copie, le nom du collaborateur de M. Wyruboff, a été omis dans le titre. Il s'agit de M. Wyruboff, MM. Wyruboff et Verneuil,

---

**SUR LA DÉCOMPOSITION, SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR ET DU VIDE, D'UN MÉLANGE D'UN CARBONATE ALCALIN ET D'UN CARBONATE ALCALINO-TERREUX ;**

PAR M. PAUL LEBEAU.

---

Nous avons montré que les carbonates alcalins pouvaient être complètement dissociés sous l'action de la chaleur et du vide en anhydride carbonique et protoxyde alcalin <sup>(1)</sup>. Cette dissociation très sensible à 800° se produit assez rapidement, vers 1100 à 1200°, pour que l'on puisse l'utiliser pratiquement à l'étude des propriétés chimiques des protoxydes alcalins.

A cet effet nous avons effectué, au moyen du dispositif antérieurement décrit, la décomposition du carbonate alcalin en présence de la substance dont nous voulions étudier l'action <sup>(2)</sup>. Pour observer les réactions qui se produisent avec les oxydes métalliques, nous avons pris tantôt les oxydes eux-mêmes, tantôt des carbonates métalliques susceptibles de nous donner facilement l'oxyde sous l'action de la chaleur. Nous ferons connaître aujourd'hui les résultats de nos observations concernant l'action des carbonates alcalins sur les oxydes des métaux alcalino-terreux.

Nous avons surtout étudié la décomposition du carbonate de calcium en présence des divers carbonates alcalins, nous limitant pour les carbonates de baryum et de strontium à leur action sur le carbonate de lithium.

---

<sup>(1)</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8<sup>e</sup> série, t. VI, 1905, p. 422 ; *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 1256 et t. CXXXVII, 1903, p. 1255.

<sup>(2)</sup> Les mélanges étaient placés dans des nacelles de platine, aucun des protoxydes alcalins n'attaquant ce métal à haute température en l'absence d'oxygène et d'humidité.

## I. — CARBONATE DE CALCIUM.

Nous avons employé des mélanges ayant une composition bien déterminée. Les proportions étaient choisies de manière à mettre en présence au moins  $1^{\text{mol}}$  de carbonate alcalin pour  $1^{\text{mol}}$  de carbonate de calcium.

1° *Carbonate de calcium et carbonate de cæsium.* — Le mélange initial présentait la composition correspondant à la formule  $\text{CO}^3\text{Ca}.1,3\text{CO}^3\text{Cs}^2$ . On a chauffé jusqu'à  $1200^\circ$  en faisant le vide d'une façon continue. Après cessation de tout dégagement gazeux l'expérience a été arrêtée. Le volume gazeux recueilli était formé de gaz carbonique pur et était égal au volume théorique calculé pour les poids de carbonates employés. Le résidu est constitué par des fragments irréguliers transparents sans action sur la lumière polarisée. Ces fragments sont de forme allongée et paraissent résulter de la décomposition de cristaux prismatiques. Leur poids est précisément égal à celui de la chaux du carbonate de calcium. L'analyse montre qu'ils ne renferment, en effet, que de la chaux.

Dans un essai nous avons, avant de recueillir les gaz, relevé les tensions de dissociation de ce mélange. La décomposition commence vers  $540^\circ$ . Les tensions sont toujours supérieures à celles observées avec le carbonate de cæsium seul, mais n'atteignent jamais, pour une même température, celles qui ont été déterminées pour le carbonate de calcium. A  $1020^\circ$  la tension est de  $490^{\text{mm}}$ , celle du carbonate de chaux serait supérieure à  $1^{\text{atm}}$ .

2° *Carbonate de calcium et de rubidium.* — Le produit initial avait une composition exprimée par  $\text{CO}^3\text{Ca}.1,6\text{CO}^3\text{Rb}^2$ . On a chauffé jusqu'à  $1250^\circ$ . Le gaz recueilli, formé d'anhydride carbonique pur, avait un volume égal à celui du gaz carbonique contenu dans les carbonates employés. Le résidu était transparent, sans action sur la lumière polarisée et possédait, comme le précédent,

des formes allongées. Son poids correspondait au poids de la chaux du carbonate de calcium mis en expérience.

La tension de dissociation de ce mélange devient sensible vers  $670^{\circ}$ . A  $810^{\circ}$  elle atteint  $104^{\text{mm}}$ .

3° *Carbonate de calcium et carbonate de potassium.* — Le mélange des deux carbonates a été fait dans le rapport représenté par la formule  $\text{CO}^3\text{Ca} \cdot 1,48 \text{CO}^3\text{K}^2$ . La température du four s'est élevée à  $1230^{\circ}$ . Le résidu parfaitement transparent, sans action sur la lumière polarisée, est constitué par des lamelles à contour irrégulier. L'analyse de cette matière montre qu'elle est formée de chaux pure et son poids est égal à celui de la chaux du carbonate. La dissociation commence vers  $740^{\circ}$ ; vers  $1000^{\circ}$  elle est voisine de  $300^{\text{mm}}$ .

4° *Carbonate de calcium et carbonate de sodium.* — Trois expériences ont été faites avec des mélanges de compositions différentes. Pour l'une d'elles la température a été maintenue à  $1000^{\circ}$  et pour les deux autres à  $1250^{\circ}$ .

*Première expérience.*

Composition du mélange....  $\text{CO}^3\text{Ca}$     1,9  $\text{CO}^3\text{Na}^2$     ( $1000^{\circ}$ )

*Deuxième expérience.*

Composition du mélange....  $\text{CO}^3\text{Ca}$     4,6  $\text{CO}^3\text{Na}^2$     ( $1250^{\circ}$ )

*Troisième expérience.*

Composition du mélange....  $\text{CO}^3\text{Ca}$     5,8  $\text{CO}^3\text{Na}^2$     ( $1150^{\circ}$ )

Les résidus étaient tous identiques. Ils étaient transparents, sans action sur la lumière polarisée, lamellaires comme dans le cas du carbonate de potassium. Leurs poids étaient respectivement égaux aux poids de chaux, résultant de la composition des poids de carbonate de calcium employés dans les différents essais. La dissociation est sensible vers  $700^{\circ}$ ; à  $900^{\circ}$  la tension est de  $200^{\text{mm}}$ .

5° *Carbonate de lithium.* — Alors que, pour tous les carbonates alcalins précédents, la décomposition sous

l'action de la chaleur et du vide nous la chaux pure en fragments transparents obtenus dans le cas du carbonate de lithium différents.

Le produit de la décomposition est la lithine, ainsi qu'il nous a été prouvé dans les expériences que nous réunissons ci-après.

Pour rendre plus facile la comparaison nous avons représenté de la même manière la composition du mélange initial et du mélange final par le rapport moléculaire des deux oxydes en présence. Nous indiquons, en outre, la température la plus élevée à laquelle ont été soumis les carbonates et la durée de la chauffe :

| Composition<br>du<br>mélange initial. | Température<br>de la<br>chauffe. | Durée<br>de la<br>chauffe. | Composition<br>du<br>produit final. |
|---------------------------------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| CaO : 2,46 Li <sup>2</sup> O          | 1200°                            | 7 <sup>h</sup>             | CaO : 0,24 Li <sup>2</sup> O        |
| CaO : 2,36 Li <sup>2</sup> O          | 1100                             | 6                          | CaO : 0,23 Li <sup>2</sup> O        |
| CaO : 2,35 Li <sup>2</sup> O          | 1350                             | 4                          | CaO : 0,16 Li <sup>2</sup> O        |
| CaO : 1,61 Li <sup>2</sup> O          | 1200                             | 3                          | CaO : 0,76 Li <sup>2</sup> O        |

La chaux retient donc la lithine et la proportion de cet oxyde ainsi fixé est essentiellement variable avec la température et la durée de la chauffe. On serait tenté d'admettre que la lithine et la chaux forment une ou plusieurs combinaisons relativement stables, susceptibles toutefois de se dissocier lentement dans le vide au-dessus de 1000°. Mais l'examen de ces divers produits ne permet guère de conserver une telle hypothèse. Ils sont, en effet, tous identiques, parfaitement cristallisés et sans action sur la lumière polarisée. Les cristaux, d'apparence cubique, sont très bien formés. On y distingue des octaèdres réguliers, d'une transparence et d'une limpidité parfaites. Il nous a paru plus vraisemblable d'admettre que ces cristaux étaient des mélanges isomorphes de chaux et de lithine. Leur formation peut s'expliquer

par la solubilité des oxydes dans les carbonates fondus, d'où ils se déposent pendant la dissociation lente de ces derniers. L'oxyde de lithium pouvant toutefois disparaître partiellement par volatilisation, il en résulte que les cristaux doivent présenter, ainsi que le montrent nos essais, une composition variant avec le régime de la chauffe. Cette production de cristaux mixtes d'oxyde de calcium et d'oxyde de lithium nous fournit une importante indication sur la forme cristalline de l'oxyde de lithium sur laquelle nous ne possédions aucune donnée.

La mesure des tensions de dissociation des carbonates alcalins, additionnés de carbonates de chaux, nous avait conduit à admettre la formation, dans le mélange fondu, de carbonates doubles possédant une tension de dissociation propre. Pour les mélanges de carbonate de lithium et de carbonate de calcium, les résultats sont comparables. Nous donnerons les tensions de dissociation d'un mélange présentant la composition exprimée par la formule  $\text{CO}^3\text{Ca} \cdot 2\text{CO}^3\text{Li}^2$ , ainsi que celle du carbonate de lithium et du carbonate de calcium <sup>(1)</sup>.

| Tem-<br>pératures. | Tension<br>de<br>dissociation<br>de<br>$\text{CO}^3\text{Li}^2$ . | Tem-<br>pératures. | Tension<br>de<br>dissociation<br>de<br>$\text{CO}^3\text{Ca}, \text{CO}^3\text{Li}^2$ . | Tem-<br>pératures. | Tension<br>de dissociation<br>de $\text{CO}^3\text{Ca}$<br>d'après<br>M. Le Chatelier. |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| °                  | mm                                                                | °                  | mm                                                                                      | °                  | mm                                                                                     |
| 600                | 1                                                                 | 420                | 1                                                                                       | 547                | 27                                                                                     |
| 620                | 3                                                                 | 630                | 5,4                                                                                     | 610                | 46                                                                                     |
| 710                | 16                                                                | 699                | 11                                                                                      | 625                | 56                                                                                     |
| 740                | 19                                                                | 738                | 40                                                                                      | 740                | 255                                                                                    |
| 770                | 23                                                                | 760                | 56                                                                                      | 745                | 289                                                                                    |
| 800                | 29                                                                | 790                | 70                                                                                      | 810                | 678                                                                                    |
| 860                | 41                                                                | 860                | 128                                                                                     | 812                | 763                                                                                    |
| 890                | 81                                                                | 870                | 173                                                                                     | 865                | 1333                                                                                   |
| 930                | 61                                                                | 940                | 331                                                                                     | »                  | »                                                                                      |
| 1000               | 91                                                                | 1010               | 603                                                                                     | »                  | »                                                                                      |
| »                  | »                                                                 | 1040               | 690                                                                                     | »                  | »                                                                                      |

(<sup>1</sup>) Lorsque le mélange renferme, pour 1<sup>mol</sup> de carbonate de lithium, plus de 1<sup>mol</sup> de carbonate de calcium, les tensions se rapprochent de celles du carbonate de calcium. A 890°, la tension est supérieure à 1<sup>atm</sup>.



Nous avons tenté d'isoler le carbonate double de lithium et de calcium. A cet effet, nous avons fondu dans une nacelle de platine, placée dans un tube de verre traversé par un courant de gaz carbonique sec, un mélange formé de 1<sup>mol</sup> de carbonate de calcium pour 2<sup>mol</sup> de carbonate de lithium. Il se produit un liquide parfaitement limpide, qui se solidifie en une masse blanche très cristalline.

Par digestion à froid avec de l'eau distillée, la matière devient friable et se résout en une poussière formée de petits cristaux aciculaires renfermant du calcium et du lithium, mais qu'un excès d'eau décompose rapidement en laissant du carbonate de calcium ne retenant plus que des traces de lithium.

## II. — CARBONATE DE STRONTIUM.

Notre étude a été limitée à l'action du carbonate de lithium sur ce composé. Le carbonate de strontium que nous avons utilisé a été préparé en précipitant, par un courant de gaz carbonique, une solution de strontiane hydratée pure. Dans un premier essai nous avons chauffé, pendant 5 heures à 1150°, un mélange formé de 0<sup>g</sup>,160 de carbonate de strontium et 0<sup>g</sup>,100 de carbonate de lithium. Le résidu pesait 0<sup>g</sup>,112, ce qui correspond au poids théorique de strontiane que devait fournir le carbonate (exactement 0<sup>g</sup>,1123). Il n'y a donc pas, à cette température, fixation d'oxyde de lithium. Le résidu cristallin de strontiane pure se délite immédiatement au contact de l'eau. En faisant une nouvelle détermination à 1000°, nous avons reconnu que la strontiane retenait une assez forte proportion de lithine, mais sans donner de résidu nettement cristallisé.

## III. — CARBONATE DE BARYUM.

Comme dans le cas du carbonate de strontium, notre étude a été limitée à l'action du carbonate de lithium.

*Premier essai.* — Le mélange renfermait 0<sup>g</sup>,103

de  $\text{CO}^3\text{Ba}$  pour 0<sup>g</sup>,092 de  $\text{CO}^3\text{Li}^2$ . Nous avons chauffé 2 heures à 1150°, puis 1 heure à 1200°. Le résidu pesait 0<sup>g</sup>,125 au lieu de 0<sup>g</sup>,142, quantité théorique de baryte dans le mélange.

Une certaine quantité de matière étant tombée hors de la nacelle nous avons fait l'analyse quantitative de ce résidu. Il était formé de baryte pure en cristaux mal définis et immédiatement attaquables par l'eau en fournissant des cristaux d'hydrate.

*Deuxième essai.* — On a pris pour 206<sup>mmg</sup> de  $\text{CO}^3\text{Li}^2$  39<sup>mmg</sup> de carbonate de baryum. Durée de la chauffe : 3 heures 30 minutes. Température : 1250°. Le résidu pesant 30<sup>mmg</sup>. Le poids calculé de baryte provenant du carbonate serait également 30<sup>mmg</sup>.

*Troisième essai.* — Mélange initial de 266<sup>mmg</sup> de  $\text{CO}^3\text{Li}^2$  pour 54<sup>mmg</sup> de  $\text{CO}^3\text{Ba}$ . Durée de la chauffe : 4 heures à 1250°. Poids du résidu : 41<sup>mmg</sup>. Poids de baryte calculé : 41<sup>mmg</sup>.

Il est donc démontré que la baryte ne retient pas de lithine à ces températures et qu'aucun composé ou mélange isomorphe ne résiste à la température de 1200°.

*Conclusions.* — La décomposition, sous l'action de la chaleur et du vide, de mélanges de carbonate de calcium avec les carbonates de cæsium, de rubidium, de potassium et de sodium, peut être obtenue d'une façon complète à des températures voisines de 1000°.

Cette décomposition se produit moins facilement que celle du carbonate de calcium seul et, dès le début de la dissociation, la tension est notablement inférieure à celle de ce composé pour une même température. Ce fait serait en accord avec l'existence de carbonates doubles de calcium et de métal alcalin possédant des tensions de dissociations différentes.

Après décomposition totale, tous les résidus sont constitués par de la chaux pure. Ces résidus sont formés de

gments transparents, mais à con-  
 s le cas du ru-  
 e pour le pota-  
 te possède, co-  
 ue au four él-  
 tre beaucoup  
 ux provenant  
 e conserve lon-  
 e et ne s'hydr-  
 res de contac-  
 es essais que  
 ate de lithium  
 yum nous on-  
 xiste pas de c-  
 ontiane constit-  
 lithine. Ces o-  
 les par l'eau.  
 ar la fusion d-  
 bonate de lith-  
 obtient un pro-  
 se blanche c-  
 ntité d'eau di-  
 state, au moy-  
 petits cristaux  
 bonates de ca-  
 ompose, ils n'-  
 ous l'action  
 ble se dissocia-  
 liaires pour ur-  
 ate de lithium  
 après dissocia-  
 ent cristallisé  
 ges isomorphe  
 iant avec la te.

ajouterons que ces cristaux se comportent vis-à-vis de l'eau comme la chaux pure obtenue dans nos essais précédents. Ils restent transparents après plusieurs heures et ne s'hydratent que très lentement.

Enfin, la formation de ces cristaux mixtes de chaux et lithine rend probable une forme cubique pour ce dernier corps.

---

## RECHERCHES SUR LA CHIMIE DES TERRES RARES;

PAR MM. G. WYROUBOFF ET A. VERNEUIL.

---

### PREMIÈRE PARTIE.

#### INTRODUCTION.

Nous nous proposons, dans ce Mémoire, de résumer et de compléter une série de Notes parues à différentes époques soit dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, soit dans le *Bulletin de la Société chimique*. Dans ces publications dont chacune correspondait à une certaine étape de notre long travail, on trouve bien des points obscurs et parfois même d'apparentes contradictions. Il nous paraît donc utile de jeter un coup d'œil d'ensemble sur la route que nous avons parcourue et sur les résultats que nous avons acquis.

L'origine première de ce travail a été le désir d'apporter quelques arguments nouveaux, meilleurs que ceux dont on se contente actuellement, pour ou contre les nouvelles formules attribuées aux oxydes des terres rares. Ces terres constituaient-elles une famille voisine des oxydes alcalino-terreux et magnésiens comme l'avaient pensé Berzélius et Mosander, ou bien étaient-elles des sesquioxides d'une espèce particulière, comme le soutiennent les partisans de la classification périodique des éléments?

é la question qui a servi de point de départ à nos recherches. Pour la résoudre non par les procédés empiriques dont on se sert aujourd'hui, mais par des méthodes purement chimiques, qui seules sont en pareille matière, il suffisait d'examiner un nombre de combinaisons de l'un quelconque des éléments de la série, puisque l'identité de formule de ces terres de la cérinite et de l'yttria ne fait de doute à personne. Nous avons pris le cérium non seulement qu'il était de beaucoup le plus étudié, mais parce qu'il présentait deux degrés d'oxydation et qu'il avait des composés plus nombreux et surtout plus intéressants.

Nous avons choisi d'abord, parmi les procédés d'extraction, celui qui permettait d'obtenir le plus rapidement de grandes quantités d'oxyde, parfaitement exempt des impuretés des terres. Nous avons eu ainsi l'occasion d'étudier et de comparer tous ces procédés proposés qui se sont avérés ou insuffisants ou fautifs; les uns ne sont que des opérations et pénibles fractionnements, les autres fondées sur des réactions inexactement interprétées. On n'avait jusqu'à présent plus que l'oxyde de thorium qu'on rencontre dans les minéraux cérifères, même dans la cérinite, toujours à l'oxyde de cérium quel que soit son degré d'oxydation et quelle que soit la méthode de séparation employée. Nous fûmes amenés ainsi à chercher une nouvelle séparation nouvelle et meilleure, ce qui nous a permis d'étudier de plus près les réactions parfois si complexes des composés du cérium et du thorium. Cette recherche beaucoup plus longue et plus difficile que nous ne l'avions d'abord, nous fit découvrir une classe particulière de combinaisons que nos conceptions actuelles sur ces terres ne parviennent pas à interpréter, et constater en même temps que ces combinaisons n'étaient nullement étrangères aux terres rares, mais qu'elles se retrouvaient

avec leurs propriétés caractéristiques dans les familles d'oxydes les plus diverses. Il devenait donc nécessaire de chercher une nouvelle façon d'envisager les composés salins, et notre travail, qui ne devait être qu'une sorte de monographie du cérium, destinée à fixer sa place dans la classification des éléments, s'est transformé petit à petit en une étude d'un point de théorie chimique auquel nos recherches sur les terres rares ne servent en quelque sorte que d'illustration.

C'est ce point de théorie que nous devons exposer tout d'abord.

## I.

On admet l'existence de trois sortes de sels : neutres, basiques et acides, suivant qu'ils sont saturés ou qu'ils renferment un excès plus ou moins considérable d'oxyde ou d'acide. Cette classification sommaire, qui range dans une même catégorie les corps les plus différents par leurs caractères, leur origine et leurs fonctions, ne correspond plus à l'état actuel de nos connaissances, et se trouve en contradiction avec les notions les plus fondamentales de la Chimie moderne.

L'existence de sels basiques ou acides est soumise à deux conditions nécessaires. La première c'est qu'ils doivent renfermer de l'eau de constitution, cela résulte de leur caractère de composés incomplètement saturés possédant par conséquent des hydroxyles acides ou basiques dont la saturation donne naissance aux sels neutres. Il suit de là que les nombreux corps du type de  $\text{Pb}^2\text{OCl}^2$  et  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$  ne peuvent figurer à aucun titre parmi les sels basiques ou acides, qui, dans le cas présent, devraient être  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$  et  $\text{CrO}^3(\text{OH})\text{K}$ . La seconde condition non moins importante, c'est que, la valence ne pouvant avoir une valeur fractionnaire puisqu'elle représente la capacité de saturation d'un hydroxyle jouant le

rôle de radical monoatomique, dans le sel le plus basique ou le plus acide, l'une d'elles au moins doit être saturée et, inversement, aucun sel basique ou acide ne peut exister sans qu'il y ait au moins une valence de libre. Il en résulte immédiatement qu'un oxyde et un acide ayant même nombre de valences ne peuvent donner en se combinant que des sels neutres.

*Nous appellerons donc sels basiques ou acides des composés dans lesquels,  $n$  étant le nombre total des valences de l'oxyde ou de l'acide,  $n - 1$  valence au moins sont libres ou saturées.* C'est là un groupe de composés parfaitement homogènes et qui a l'avantage de découler directement de la notion claire et précise de la valence telle qu'elle a été établie dans la Chimie moderne. Mais ce groupe est relativement restreint et il existe un très grand nombre de corps non saturés très bien définis dont il reste à déterminer la constitution.

Ici encore il faut faire des distinctions si l'on ne veut pas se contenter de généralités sans portée scientifique.

Une première catégorie de corps se détache très nettement de l'ensemble; ce sont les corps basiques ou acides qui sont constitués à la façon des sels doubles. Un exemple frappant de cette espèce nous est fourni par le singulier composé  $\text{Co}^2\text{Cy}^{12}\text{Ba}^3, \text{Ba}(\text{OH})^2, 16\text{H}^2\text{O}$  décrit par M. Wesselsky <sup>(1)</sup> et dont la nature n'est pas douteuse puisqu'il est, d'après les mesures de Ditscheinner <sup>(2)</sup>, rigoureusement isomorphe, chimiquement, géométriquement et optiquement avec le sel  $\text{Co}^2\text{Cy}^{12}\text{Ba}^3, \text{BaCl}^2, 16\text{H}^2\text{O}$ .

C'est dans cette catégorie qu'il faut ranger d'une part bon nombre d'*oxychlorures* parmi ceux qui ont une composition réellement définie comme  $\text{CaCl}^2 3\text{CaO}, 16\text{H}^2\text{O}$ ;

---

<sup>(1)</sup> *Sitz. Ber. d. W. Ak.*, 2<sup>e</sup> série, t. LX, 1869, p. 273. L'auteur donne  $17\text{H}^2\text{O}$ , mais il est facile de voir que son analyse concorde bien mieux avec la formule  $16\text{H}^2\text{O}$ .

<sup>(2)</sup> *Ibid.*, p. 378.

$\text{PbCl}^2\text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$ , etc., et d'autre part les sels comme les tétraoxalates alcalins et les sulfates acides ou suracides décrits jadis par Schulz <sup>(1)</sup> comme  $\text{SO}^4\text{KH}$ ,  $\text{SO}^4\text{H}^+$  ou  $\text{SO}^4\text{Mg}$ ,  $3\text{SO}^4\text{H}^2$ , analogue au composé très bien cristallisé  $\text{SO}^4(\text{NH}^4)\text{H}$ ,  $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2$  signalé par Marignac. Tous les corps de cette catégorie ont un caractère commun : leur extrême instabilité. Ils se décomposent tous au contact de l'eau et se comportent comme les moins stables des sels doubles.

Une seconde catégorie de sels basiques ou acides, beaucoup plus nombreuse et plus intéressante, renferme des composés pour quelques-uns desquels une interprétation particulière a été depuis longtemps proposée et acceptée. On a admis l'existence d'*acides condensés* qu'on désigne le plus souvent sous le nom de *méta* acides. Tels sont les acides métastannique  $(\text{SnO}^2)^4\text{H}^2\text{O}$ , et métatungstique  $(\text{TuO}^3)^4\text{H}^2\text{O}$ , métasulfureux  $(\text{SO}^2)^2\text{H}^2\text{O}$ , pyrosulfurique  $(\text{SO}^3)^2\text{H}^2\text{O}$ , di, tri et tétrachromique. Ces acides, beaucoup plus nombreux qu'on ne pense, ont un caractère distinctif commun : leur valence n'est pas la somme des valences de chacune des molécules simples qui les composent. Elle reste la même quel que soit le degré de condensation (acides chromiques) et est égale à 2 dans tous les acides connus.

Entre les oxydes et les acides il n'y a aucune différence essentielle autre que celle de leurs fonctions, et ces fonctions peuvent exister simultanément comme l'un de nous l'a montré pour le sesquioxyde de chrome  $\text{Cr}^2(\text{OH})^2(\text{OH})^4$  retiré des composés verts <sup>(2)</sup>. Il n'y a donc aucune raison pour ne pas admettre que les bases peuvent donner, elles aussi, des molécules très condensées, dont la valence sera très différente de la somme des valences des molécules simples qui la composent. On aura ainsi des corps

<sup>(1)</sup> *Pogg. Ann.*, t. CXXXII, 1868, p. 137.

<sup>(2)</sup> *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXVII, 1902, p. 666.



$^2\text{SO}^3$ ,  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^2\text{SO}^3$ , qui ne seront pas des composés basiques de l'oxyde  $\text{Pb}(\text{OH})^2$ , mais des composés des oxydes bivalents  $\text{Pb}^2\text{O}(\text{OH})^2$  et  $\text{Fe}^4\text{O}^5(\text{OH})^2$ . Ce n'est que pour l'acide chromique, il peut y avoir plusieurs degrés de condensation pour un même oxyde; on voit en effet les composés  $(\text{PbO})^6\text{N}^2\text{O}^3$ ,  $(\text{PbO})^3\text{N}^2\text{O}^5$ ,  $^2\text{N}^2\text{O}^5$ . On voit aussi que tous ces oxydes, quel que soit leur degré de condensation, conservent la même stabilité, exactement comme le font les acides bi, tri et tétravalents. Cette notion des oxydes condensés, est que la contre-partie de la notion des méta acides par tout le monde, vient de recevoir une confirmation remarquable dans un travail très intéressant de Forcrand (1).

Forcrand a montré que l'hydroxyde de zinc se condense avec dégagement de chaleur même à la température ordinaire par simple dessiccation sur l'acide chromique, et que cette condensation augmentait de plus en plus lorsqu'on soumettait l'oxyde à des températures de plus en plus croissantes. Ce phénomène, tout à fait analogue à l'éthérification, doit être, comme M. de Forcrand reconnaît lui-même, très général, et la différence entre divers oxydes ne porte que sur le degré de condensation et la stabilité relative des polymères. La plupart des oxydes ne résistent pas à l'action des acides et passent à l'état monomère. Tels sont les oxydes  $^1\text{H}^2\text{O}$ ,  $(\text{CuO})^3\text{H}^2\text{O}$ ,  $(\text{PbO})^3\text{H}^2\text{O}$ ; pour avoir leurs sels salins il faut opérer en milieu alcalin. Les autres, au contraire, et nous en verrons plus loin des exemples, conservent leur état en présence des acides comme l'acide chlorhydrique ou nitrique, se combinent avec eux et forment des composés forts stables à propriétés extrêmement caractéristiques.

Ainsi s'explique très simplement non seulement l'existence de ces corps qu'on désigne improprement sous le nom de *basiques* et qui seraient ici en contradiction manifeste avec l'idée de valence, mais encore le changement complet de propriétés physiques et chimiques qu'éprouvent les oxydes lorsqu'on les déshydrate partiellement ou totalement. L'oxyde de cadmium et le sesquioxyde de fer dont les sels sont blancs ou presque blancs deviennent bruns lorsqu'on les calcine; l'oxyde de cuivre, dont les sels sont bleus et dont l'hydroxyde est bleu aussi, devient noir lorsqu'on l'amène à la composition  $\text{CuO}^{\frac{1}{3}}\text{H}^2\text{O} = (\text{CuO})^3\text{H}^2\text{O}$ ; l'oxyde de plomb, dont les sels sont blancs, devient jaunâtre dans l'oxyde *tribasique* de Payen <sup>(1)</sup> et franchement jaune lorsqu'il est anhydre. Ces modifications apparaissent d'une façon particulièrement nette dans les sesquioxydes, car ici les polymères sont infiniment plus stables. En effet, une fois calcinés, ils ne s'attaquent plus que très difficilement par les acides minéraux les plus énergiques, ou deviennent même tout à fait inattaquables.

Nous arrivons enfin à une dernière catégorie qui se rattache directement à la précédente, car nous y trouvons également des molécules plus ou moins condensées, mais les corps qui la composent présentent un ensemble de caractères qu'on ne rencontre pas ailleurs. Ils appartiennent tous sans exception à la classe des colloïdes; ils sont tous de nature *complexe* et les réactifs habituels n'y décèlent plus ni l'acide ni la base; enfin, malgré la quantité de base, parfois énorme, accumulée dans la molécule, ils ont toujours une réaction fortement acide.

L'étude de ces composés présente un grand intérêt, non seulement au point de vue théorique, car leur constitution ne peut être convenablement interprétée en partant

---

<sup>(1)</sup> *Ann. Ch. Ph.*, 4<sup>e</sup> série, t. VIII, 1866, p. 302.

des idées qui ont cours jusqu'ici, mais encore parce qu'elle donne la véritable clef de toute la Chimie si particulière des terres rares. Pour bien faire comprendre la nature toute spéciale de ces composés, nous allons prendre un exemple depuis longtemps connu, et qui n'a été interprété exactement que dans un travail tout récent publié par M. Nicolardot <sup>(1)</sup>.

## II.

Il y a de cela plus de 40 ans, dans un Mémoire remarquable par l'abondance et la précision des faits observés, M. Béchamp <sup>(2)</sup> a montré que l'hydroxyde ferrique se dissolvait en grande quantité dans une solution de perchlorure de fer. A mesure que la dissolution se fait le liquide change de couleur, il devient brun foncé au point d'être opaque, et acquiert des propriétés nouvelles. Il n'est plus précipité par le nitrate d'argent, il est précipité en revanche par l'acide chlorhydrique et par un grand nombre de sels neutres. Si l'on arrête l'opération à ce moment on constate que dans la liqueur le rapport Fe:Cl est de 2:1; qu'il y a eu par conséquent 5<sup>mol</sup> de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> dissoutes dans 1<sup>mol</sup> de Fe<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup>. Mais cette quantité, qui dépend d'ailleurs de l'état plus ou moins frais de l'hydroxyde de fer, de la concentration du perchlorure, de la température, du temps, peut être beaucoup dépassée. M. Béchamp en opérant à froid a pu dissoudre au bout de plusieurs semaines 20Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> et Ordway <sup>(3)</sup> 35Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> dans 1<sup>mol</sup> de Fe<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup>. Cela paraît être la limite extrême de solubilité de l'hydroxyde dans le perchlorure, du moins dans les conditions pratiquement réalisables. Mais on peut diminuer considérablement la quantité de chlore *sans modifier*

---

(1) *Recherches sur les sesquioxides de fer*. Thèse de Paris, 1905.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LVII, 1859, p. 291.

(3) *Sillim. Am. J.*, (2), t. XXVI, 1858, p. 197.

*aucune des propriétés caractéristiques de la solution.* Il suffit de la soumettre à la dialyse. Elle perd petit à petit de l'acide chlorhydrique en conservant sa couleur et sa réaction fortement acide, et arrive au bout d'un temps plus ou moins long à un état stationnaire. Elle constitue alors ce que Graham a appelé l'*oxyde de fer soluble* et dans lequel il avait trouvé 1,45 Cl pour 100 de  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ .

Nous avons trouvé de notre côté par une dialyse beaucoup plus prolongée 1,37. M. Nicolardot au bout de plusieurs mois a trouvé 1,09 pour 100. Mais ces chiffres ne peuvent pas être considérés comme rigoureusement exacts, car ils ont été obtenus en précipitant une assez grande quantité de la solution par l'ammoniaque, ce qui donne un précipité excessivement volumineux et par conséquent très difficilement lavable.

On arrive à des résultats qui méritent plus de confiance en évaporant la solution à 30°-40° et en traitant le corps pulvérisé par l'ammoniaque; nous avons eu ainsi, pour une solution qui avait été dialysée aussi longtemps que la précédente, 1,52 Cl pour 100 d'oxyde. D'autre part, une solution de nitrate, saturée d'hydroxyde et dialysée pendant plus de 6 mois, nous a donné 2,81  $\text{NO}^3\text{H}$  pour 100 d'oxyde. Ces deux chiffres parfaitement concordants conduisent au rapport

$$\text{Fe}^2\text{O}^3:\text{Cl} \quad \text{et} \quad \text{Fe}^2\text{O}^3:\text{NO}^3\text{H} = 14:1 \quad (\text{th} : 1,58 \text{ et } 2,81).$$

D'ailleurs le rapport précis entre oxyde et acide n'a ici qu'un intérêt très secondaire. Ce qu'il importe de faire ressortir c'est qu'en aucun cas on ne peut enlever par la dialyse la totalité de l'acide; que, dès lors, le corps de Graham à réaction fortement acide, que les acides précipitent et dans lequel base et acide sont dissimulés à leurs réactifs ordinaires, n'est pas un oxyde soluble, mais un composé de même nature que les composés de Béchamp obtenus en saturant le perchlorure par l'hydroxyde. Il est

er terme d'une série d'apport  $\text{Fe}^2\text{O}^3:\text{Cl} = 1$  termes intermédiaires portions variables de ces d'aller plus loin, ne détail les propriétés ces premiers termes de lés, même à la température; sauf pour le de u à l'état sec, ils se : ils abandonnent de fer. Ils ne se décompte à  $100^\circ$ , ils ne per ne forment pas de p t instables au contact, en son absence.

avons déjà dit que le urs solutions; il faut qu'un phénomène p aperçu. Au bout de q out, et la solution qui r jaune du perchlorur és fort intéressantes. C de nitrates, la moitié e saturée par un alcali e l'oxyde ferrique, mé e est très faible comm . *Ce ne sont donc pas corps à fonction acie double décomposition e donnent des précipi au.*

naissance de ces car e de reconnaître la fo litions tout autres que

placé M. Béchamp. Lorsqu'on chauffe une solution étendue de  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$  à 0,5-1 pour 100, par exemple, elle brunit et il est facile de voir que la totalité du perchlorure ferrique a changé de nature. Il suffit d'ajouter un sulfate alcalin pour opérer une précipitation intégrale du fer. Nous ferons observer à cette occasion que c'est cette facile formation des composés de Béchamp, même en présence d'acide libre, et la complète insolubilité de leurs sulfates qui expliquent très simplement, sans qu'il soit nécessaire d'introduire aucune des nombreuses hypothèses proposées, l'impossibilité de doser l'acide sulfurique en présence du fer. Il y a toujours entraînement de ce dernier et entraînement d'autant plus considérable que la liqueur est moins acide, plus diluée et plus chaude.

Quelle est la nature de ces corps fort étranges à bien des égards? M. Béchamp les a considérés comme des oxychlorures d'un genre particulier dans lesquels le chlorure et l'oxyde se trouvent en proportions variables suivant les conditions de l'expérience, et leur a donné la formule générale  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6, m\text{Fe}^2\text{O}^3$ . C'est ainsi que son premier corps serait  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 5\text{Fe}^2\text{O}^3$  et le prétendu *oxyde soluble* de Graham  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 83\text{Fe}^2\text{O}^3$ . Il est à peine besoin de dire que cette opinion n'était pas soutenable même à l'époque déjà lointaine où elle a été formulée. Des corps qui ont une réaction fortement acide, qui décomposent les carbonates avec effervescence et dans lesquels il n'y a pas de chlorure ferrique puisque le nitrate d'argent n'y donne pas de précipité, ne peuvent être des oxychlorures. Non moins inadmissible est la notion de composition en proportions indéfiniment variables appliquées à des corps de propriétés chimiques si nettement déterminées.

### III.

Il faut reconnaître du reste que l'interprétation de semblables composés présente actuellement encore de grandes

difficultés, et ne peut être tentée qu'avec bien des réserves. Si le dernier demi-siècle a changé du tout au tout le caractère de la chimie du carbone, il a passé sur la chimie minérale sans modifier en quoi que ce soit ses idées directrices et ses notions fondamentales. Nous en sommes encore, il ne faut pas se le dissimuler, aux conceptions de Berzélius, et la façon d'écrire a seule subi une transformation. Mais qu'on écrive  $\text{SO}^3\text{KO}$  ou  $\text{SO}^4\text{K}^2$  en quoi cela change-t-il le fond des choses? Qu'on se place au point de vue des poids ou au point de vue des volumes, on en arrive toujours à admettre qu'un sel ne peut se former que lorsqu'un acide et une base se combinent avec élimination d'eau d'après les équations  $\text{SO}^3\text{HO} + \text{KOH} = \text{SO}^3\text{KO} + \text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{SO}^4\text{H}^2 + 2\text{KOH} = \text{SO}^4\text{K}^2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Cela ne présentait d'ailleurs aucune difficulté tant qu'on n'avait affaire qu'à des sels normaux, les seuls qu'on ait eus en vue anciennement. Mais depuis sont venus, de plus en plus nombreux, les composés pseudo-salins, ces corps auxquels on a donné le nom de *complexes*, terme vague qui ne préjuge rien sur leur constitution. Leur caractère le plus frappant, celui qui les distingue immédiatement des véritables sels, c'est qu'ils ne font pas de doubles décompositions, ce qui revient à dire que leurs éléments constituants se trouvent dissimulés à leurs réactifs ordinaires, que leur acide et leur base ont perdu en se combinant leurs propriétés caractéristiques, absolument comme le font les alcools lorsqu'ils se combinent à des acides pour former des éthers.

Quelle est la nature de ces corps? et en quoi leur constitution se distingue-t-elle de celle des véritables sels? Jusqu'ici on ne l'a pas défini et qui plus est on n'a pas même cherché à le définir. On a bien tâché de les représenter dans chaque cas particulier au moyen des formules de *structure* empruntées aux spéculations les plus hasardeuses de la Chimie organique, mais il n'est pas difficile de

montrer que cette façon de procéder est profondément irrationnelle. Les formules *développées* n'ont leur raison d'être que dans la coexistence de multiples fonctions qu'on rencontre si souvent dans les composés du carbone; quelle raison y a-t-il de les appliquer à la Chimie minérale où l'on n'admet que des acides, des bases et des sels et où ces trois fonctions sont censées ne jamais coexister dans un même corps?

Pour qu'un semblable mode de représentation ait un sens et ne soit pas un simple jeu de l'esprit, il faut donc commencer par modifier profondément les conceptions fondamentales de la Chimie minérale, y introduire la notion des fonctions variées que la Chimie organique nous a fait connaître et dont elle a tiré de si féconds résultats. L'ancienne Chimie minérale, celle des acides, des bases et des sels, a fait son temps; après avoir rendu d'immenses services et déblayé le terrain, elle tourne actuellement dans un cercle vicieux dont elle ne pourra sortir qu'en abattant les barrières, en apparence infranchissables, qui semblent la séparer de la Chimie organique. Il n'est pas vrai que le carbone et l'azote soient les seuls éléments susceptibles de donner ces combinaisons éminemment plastiques qu'on peut déformer presque indéfiniment. D'autres éléments comme le silicium, bien minéral cependant, puisqu'il constitue une bonne partie de la croûte terrestre, peuvent donner des composés tout à fait semblables. D'ailleurs et sans parler des sels que les alcaloïdes font avec les acides minéraux ou les bases minérales avec des acides organiques, ne connaît-on pas un grand nombre de corps organo-métalliques dans lesquels les métaux les plus divers se combinent aux radicaux carbonés les plus variés ou les remplacent dans leurs combinaisons avec d'autres radicaux appartenant également à la Chimie organique? L'acide cyanhydrique et l'ammonium sont des composés qui jouent dans le domaine de la Chimie orga-



un rôle capital, puisqu'ils sont des points de départ d'une suite de combinaisons, et pourtant le cyanure d'argent, le chlorure de potassium, les sulfates ammonique et sodique sont chimiquement et géométriquement isomères. Il faut conclure de tout cela que les deux branches de la Chimie, antagonistes jusqu'ici, ne présentent aucune différence essentielle; que les conceptions admises dans l'une peuvent s'appliquer intégralement dans l'autre, et qu'il faut porter dès lors de les soumettre aux mêmes problèmes d'investigation. Cette vérité, dont la méconnaissance a été nuisible aussi bien à la Chimie du carbone qui, sur un petit nombre d'éléments, a fini par devenir une chimie traitée, qu'à la Chimie minérale qui, se mouvant dans un cercle étroit de notions générales, est restée trop générale, apparaît particulièrement évidente lorsqu'on s'occupe de l'étude des corps *complexes*.

Ces corps ne constituent pas un groupe homogène, ils ont plusieurs types très variés par leur origine et leurs réactions. Ce sont tantôt des acides composés de radicaux de même nature, comme dans les acides nitro-sulfurique et phosphomolybdique, ou de deux radicaux de nature différente comme dans l'acide chloroplatinique; tantôt des bases, très énergiques, comme les cyanures; tantôt, enfin, des composés mixtes ayant les caractères de sels, comme le sulfate vert de chrome ou les chlorures de M. Béchamp. Ce sont ces pseudo-sels que nous avons à examiner.

Il faut encore il faut faire des distinctions, car ce n'est pas une classe bien définie par un ensemble de caractères constants. Parmi ces corps il en est qui, d'ailleurs paraissent neutres aux indicateurs, peuvent se combiner avec les bases et former non des sels, mais des acides complexes. Tel est le cas du sulfate vert de chrome qui peut réagir à 1, 2 ou 3<sup>mol</sup> de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  pour donner les chromosulfuriques dans lesquels la totalité de

l'acide sulfurique est dissimulée. Le sulfate vert de chrome est donc un véritable alcool qui se comporte comme l'alcool ordinaire dans l'acide éthylsulfurique. D'autres de ces corps se rapprochent bien davantage des sels, car ils ne peuvent se combiner ni aux acides ni aux bases; ils ne s'en distinguent que par l'absence de certaines réactions qui sont caractéristiques pour leurs éléments; tels sont les *oxychlorures* de M. Béchamp et les nombreuses combinaisons des terres rares que nous étudierons plus loin. Si l'on considère les propriétés distinctives de cette dernière catégorie de pseudo-sels, on est frappé de leur analogie étroite avec les éthers tels qu'on les conçoit dans la Chimie organique. Comme eux, ils sont composés de deux éléments antagonistes, une base d'une espèce particulière et un acide; comme eux aussi, les deux éléments constituants ne se reconnaissent plus au moyen de leurs réactifs ordinaires; comme eux enfin, ils ne sont pas électrolytes. On est conduit ainsi tout naturellement à assimiler cette sorte de combinaisons *aux éthers composés, c'est-à-dire à des combinaisons engendrées avec élimination d'eau*. Cette conception comporte une conséquence nécessaire : puisque les vrais sels ont des propriétés inverses de celles des éthers, qu'ils conduisent l'électricité et que leurs éléments ne sont nullement dissimulés, il faut qu'ils aient un mode de formation différent : *qu'ils se produisent sans élimination d'eau*. Ainsi s'établit la différence fondamentale qu'on ne trouve formulée nulle part, entre les éthers et les sels, sans distinction de ceux qui appartiennent à la Chimie du carbone et ceux qui font partie de la Chimie des métaux. *Un même hydroxyde,  $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$  par exemple, peut être alcool ou base suivant que les conditions de l'expérience lui permettent ou l'empêchent d'éliminer de l'eau lorsqu'il se combine à un acide.*

Une telle interprétation rencontre sans doute une objec-

nsidérable à laquelle il nous faut répondre. Elle e, en effet, que tous les sels contiennent de l'eau titution dont la quantité est déterminée par la va e la base et de l'acide qui se combinent; or il existe alement des composés salins avec une quantité oindre que celle exigée par la formule, mais en n grand nombre de sels anhydres. Nous allons r par deux exemples qu'un examen plus attentif s permet de répondre à cette objection. D'après ce us venons de dire, le perchlorure de fer, en tant *normal*, devrait avoir pour formule



ormer, par conséquent,  $6\text{H}^2\text{O}$ , et pourtant on con- i hydrates avec  $5^{\text{mol}}$  et même  $4^{\text{mol}}$  d'eau. Mais ces is sont manifestement des corps d'une tout autre ils ne présentent pas, comme les hydrates d'un el, de simples dégradations de teintes; ils ont une e complètement différente, puisqu'ils sont non pas mais brun foncé, presque noirs, rappelant les e M. Béchamp ou encore l'oxychlorure



ne peut, malheureusement, pas constater directe- ur caractère complexe, car ils sont fort instables et aient le corps normal au contact de l'eau. Mais il ile de se convaincre du changement de fonction ue sur un corps voisin qui présente des phénomènes es. Lorsqu'on évapore la solution du chlorure de e violet, même à la température ordinaire, elle ver- se concentrant et finit par déposer des cristaux ui renferment, d'ailleurs, la même quantité d'eau. staux, qui sont assez stables et se conservent du pendant un certain temps en solution, n'appar- it plus à un sel, le nitrate d'argent n'en précipite

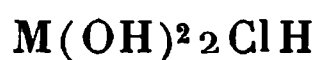
plus que les deux tiers du chlore. Le chlorure violet  $\text{Cr}^2(\text{OH})^6 6\text{ClH}, 6\text{H}^2\text{O}$  en passant de l'état dissous à l'état solide s'est donc transformé en  $\text{Cr}^2(\text{OH})^4 \text{Cl}^2 4\text{ClH}, 8\text{H}^2\text{O}$ . On peut conclure de là avec grande vraisemblance que les deux hydrates de chlorure ferrique à 5 et à 4  $\text{H}^2\text{O}$  ne sont pas  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 5\text{H}^2\text{O}$  et  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6, 4\text{H}^2\text{O}$ , mais



Il est même très probable que l'heptahydrate découvert par M. Rozeboom <sup>(1)</sup> n'est pas  $\text{Fe}^2(\text{OH})^6 6\text{ClH}, \text{H}^2\text{O}$ , qu'il a la constitution  $\text{Fe}^2(\text{OH})^5 \text{Cl} 5\text{ClH}, \text{H}^2\text{O}$ , non seulement à cause de sa couleur qui rappelle beaucoup le pentahydrate, mais encore parce que son point de fusion ( $32^\circ, 5$ ) est inférieur à celui de l'hydrate à 12  $\text{H}^2\text{O}$  ( $37^\circ$ ), contrairement à ce qui s'observe dans les hydrates normaux.

Le second exemple est encore plus instructif. Le chlorure de plomb qui, d'après notre manière de voir, devrait être  $\text{Pb}(\text{OH})^2 2\text{ClH}$ , cristallise à l'état anhydre même aux basses températures, et pourtant en solution il se comporte comme un véritable sel. Mais il est facile de voir que ce caractère salin *ne se manifeste qu'en présence de l'eau*; en solution chlorhydrique le corps devient nettement complexe, et l'hydrogène sulfuré ne précipite plus le plomb. Le même phénomène s'observe, comme on sait, avec le sulfate de plomb dissous dans de l'acide sulfurique concentré.

A ces faits on peut en ajouter beaucoup d'autres non moins connus. C'est ainsi qu'un grand nombre de chlorures hydratés qui arrivent si facilement à l'état de



ne peuvent perdre leurs deux dernières molécules d'eau sans subir de décomposition; c'est ainsi encore que beau-

---

<sup>(1)</sup> *Zeitsch. f. phys. Ch.*, t. X, 1892, p. 482.

RO

uss

io

nt

nn

ch

i, d

ne

cris

bin

né.

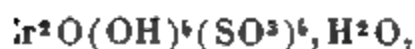
*pa*

*ab*

*in*

*re*

entre eux que par la plus ou moins  
c laquelle ils s'éthérifient en passant à  
aponifient en se dissolvant dans l'eau.  
tre eux, comme le sulfate ou le chlo-  
e paraissent pas pouvoir rester à l'état  
e leur solution; d'autres, comme NaCl,  
à très basse température. D'autres, et  
l<sup>2</sup>, HgBr<sup>2</sup>, Hgl<sup>2</sup> en sont un intéressant  
rtent comme des éthers, même au sein  
en effet, que ces trois composés pré-  
emble de leurs propriétés chimiques et  
ilières anomalies. L'élément halogène  
ment précipitable par le nitrate d'ar-  
a, ils se comportent, au point de vue de  
lectrique et de la pression osmotique,  
électrolytes. L'un de nous a montré  
sulfochromique



qui forme avec tous les métaux des combinaisons insolubles, mais ne précipite pas les composés complexes, comme les chlorures de platine ou d'or, le sulfate vert de chrome, etc., était sans action sur la solution des composés haloïdes du mercure, alors qu'il précipitait le nitrate ou l'acétate mercuriques. Il faut donc admettre que ces corps solides ou dissous sont à l'état d'éthers  $\text{HgX}^2$  et non à l'état de sel  $\text{Hg}(\text{OH})^2 \cdot 2\text{XH}$ .

Nous ferons remarquer incidemment que cette façon de voir présente le grand avantage non seulement d'établir une distinction précise entre les éthers et les sels aussi bien organiques que minéraux et d'interpréter toute une catégorie de corps *complexes*, mais encore d'expliquer sans aucune autre hypothèse les propriétés des solutions pour lesquelles on a imaginé la théorie si peu vraisemblable des *ions*. On sait que cette théorie est née de la nécessité de mettre d'accord une idée préconçue et les faits d'expériences qui la contredisaient formellement, l'assimilation des solutions à l'état gazeux qui aboutissait à la formule  $p\nu = RT$ , et l'observation donnant pour la pression osmotique des chiffres *i* fois trop forts. On fut amené ainsi à admettre que le nombre des molécules libres dans la solution pouvait dans certains cas être plus grand que ne l'indiquait la formule, qu'il devait s'être produit une scission entre métal et acide d'autant plus grande que plus grande est la dilution : ces molécules isolées étant d'ailleurs, grâce à la charge électrique qu'elles portent, d'une tout autre nature que celle que la Chimie connaît. Les idées que nous venons d'exposer permettent d'entrevoir une interprétation beaucoup plus plausible. La solution saline pouvant contenir à la fois des molécules étherifiées et saponifiées et d'autant plus des dernières que la quantité d'eau est plus considérable, les solutions étendues se distinguent non par le nombre, mais par le poids et le volume plus grands des molécules, ce qui, au

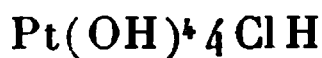
point de vue de la pression osmotique, doit produire le même résultat.

Ces notions sur la constitution des sels admises, il importe de remarquer qu'elles s'appliquent aussi bien aux molécules monomères qu'aux molécules plus ou moins condensées qui peuvent donner, suivant les circonstances, soit des sels normaux, soit des éthers.

Nous venons d'examiner le cas le plus simple, la formation d'un éther par déshydratation d'un sel, mais d'autres cas se présentent fréquemment qui compliquent beaucoup le problème. On trouve un cas de ce genre dans le sulfate vert de chrome  $\text{Cr}^2\text{O}(\text{OH})^4(\text{SO}^2)^3(\text{OH})^6$  qui s'obtient par déshydratation partielle du sulfate violet normal  $\text{Cr}^2(\text{OH})^6 3\text{SO}^4\text{H}^2$ . Ce corps, dans lequel l'oxyde de chrome et l'acide sulfurique sont complètement dissimulés, n'est ni un sel ni un éther; il possède toutes les propriétés d'un alcool, car il a six hydroxyles susceptibles de fixer des radicaux acides avec élimination d'eau, et de former ainsi des acides bi-, tétra- et hexavalents dans lesquels tous les éléments sont également dissimulés.

Nous trouvons un exemple analogue dans les combinaisons du platine avec le chlore qui nous intéressent particulièrement ici, car elles présentent de nombreuses ressemblances avec les composés du fer dont nous nous occupons et les composés des terres rares dont il sera parlé plus loin.

Le chlorure de platine normal devrait être



et avoir les propriétés d'un sel. Un semblable corps n'existe pas parce que, comme M. Blondel l'a montré (<sup>1</sup>), l'hydroxyde platinique est un corps à fonctions mixtes ayant  $\text{Pt}(\text{OH})^2(\text{OH})^2$  avec deux hydroxyles acides et deux hydroxyles pouvant être, suivant les circonstances, basi-

---

(<sup>1</sup>) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8<sup>e</sup> série, t. VI, 1905, p. 81.

ques ou alcooliques. De telle sorte que les composés *normaux* ne peuvent être que  $\text{Pt}(\text{OH})^2(\text{OH})^2_2\text{ClH}$ ,  $\text{Pt}(\text{OH})^2(\text{OH})^2\text{SO}^4\text{H}^2$  ou  $\text{Pt}(\text{OH})^2_2\text{KHO}(\text{HO})^2$ , et M. Blondel a réussi à préparer ces composés qui n'avaient pas été entrevus par suite de leur instabilité. Ainsi s'explique très simplement ce fait, en apparence paradoxal, que les chlorures platiniques renfermant le nombre d'atomes de chlore satisfaisant aux quatre valences du platine sont invariablement des corps complexes. Toute introduction de chlore dans le chlorure normal



doit nécessairement provoquer une élimination d'eau et, par conséquent, la formation d'un corps anormal. Tel est le cas du composé  $\text{PtCl}^4, 5\text{H}^2\text{O}$ , que Norton et, plus tard, M. Pigeon ont pris pour un chlorure et qui est, en réalité, un acide tétrachloroplatinique  $\text{Pt}(\text{OH})^2\text{Cl}^2_2\text{ClH}, 3\text{H}^2\text{O}$ , corps à double fonction comme l'acide tartrique, par exemple; il peut en effet donner avec un sel d'argent le composé insoluble  $\text{Pt}(\text{OH})^2\text{Cl}^2_2\text{ClAg}$ , et il peut aussi, traité par  $\text{ClH}$ , éliminer de l'eau et donner un éther acide qui est l'acide chloroplatinique



M. Pigeon a montré que le corps de Norton pouvait être transformé par la chaleur en chlorure anhydre, mais il est de toute évidence que ce n'est pas là une simple déshydratation; la perte d'eau se fait difficilement à  $215^\circ$  dans le vide et en présence de potasse fondue.

C'est donc une polymérisation, une soudure de molécules avec départ d'eau, phénomène toujours lent et progressif. Le chlorure anhydre n'est donc pas  $\text{PtCl}^4$ , mais  $\text{Pt}^n\text{Cl}^{4n}$ .

Cette faculté de condensation qui se manifeste avec une extrême facilité dans les composés platiniques les plus divers (Blondel) est tout à fait comparable à celle qu'on



constate dans l'oxyde de fer et dans celui de cérium. Elle ne dépend donc pas du radical métallique et de la formule caractéristique, du moins à ce point de vue des éléments.

Ces deux conceptions générales des molécules et combinaisons complexes avec élimination d'eau, permettent l'interprétation des *oxychlorures* de M. Nicolardot (1) à tant d'égards, comme nous l'avons vu à quelques-unes des combinaisons des terres rares. M. Nicolardot (1) a complété nos anciennes recherches sur les multiples isomères en donnant une formule générale qui concorde de façon satisfaisante avec les résultats expérimentaux et compte des propriétés particulières de l'état condensé et leur caractère de complexité. On admet que  $3^{\text{mol}} \text{Fe}^2(\text{OH})^6$  se soude avec  $3\text{H}^2\text{O}$ . Ce qui donne pour un degré de condensation

$$\left[ \text{Fe}^{2n} \text{O}^{\frac{3n-3}{2}} (\text{OH})^{3n-3} \right]$$

Les six hydroxyles placés en dehors du radical ne fournissent des combinaisons anormales d'un semblable oxyde sera

$$\left[ \text{Fe}^{2n} \text{O}^{\frac{3n-3}{2}} (\text{OH})^{3n-3} \right] (\text{OH})_6$$

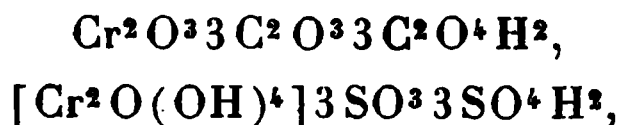
mais il ne paraît pas exister, du moins dans les conditions où l'on opère; en présence de l'excès, il se transforme immédiatement en un complexe

$$\left[ \text{Fe}^{2n} \text{O}^{\frac{3n-3}{2}} (\text{OH})^{3n-3} \right] (\text{OH})_6$$

---

(1) *Loc. cit.*

par un mécanisme fort semblable à celui que l'un de nous a décrit pour les oxalates bleus de chrome et l'acide chromotrisulfurique de M. Recoura (1)



corps également complexes et dans lesquels la totalité du radical acide est dissimulée. On comprend ainsi très bien pourquoi dans le corps de M. Béchamp la moitié du chlore peut être saturée par un alcali sans provoquer la destruction de la molécule et l'élimination de l'hydroxyde.

Nous devons dire maintenant quelques mots sur une autre espèce d'oxyde ferrique, parce que nous en trouverons l'équivalent dans les composés du cérium. Au moment où M. Béchamp publiait ses importantes recherches, Péan de Saint-Gilles faisait connaître dans une courte Note (2) la curieuse transformation qu'éprouvait une solution d'acétate ferrique lorsqu'on la soumettait à une ébullition prolongée. Elle devient rouge brique, opalescente; les acides minéraux monovalents en précipitent un corps qu'il prit pour de l'oxyde de fer soluble modifié. Pas plus que le composé de Graham obtenu par dialyse, le corps de Péan de Saint-Gilles n'est un *oxyde soluble*, c'est une combinaison *complexe* renfermant une grande quantité de base et une quantité très petite d'acide. A ce point de vue, il ressemble donc à la série des corps de M. Béchamp dont le corps de Graham est le dernier terme; il s'en distingue pourtant très nettement non seulement par sa couleur, sa très faible solubilité et l'opalescence de ses solutions, mais encore par plusieurs caractères chimiques essentiels. Le plus frappant de ces caractères est sa façon de se comporter à la dialyse. Nous avons vu que les chlorures de M. Béchamp perdaient de l'acide et se polyméris-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXVII, p. 666.

(2) *Ann. de Ch. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XLVI, 1856, p. 47.

saient de plus en plus pour arriver au chlorure stable de Graham; les chlorures de Péan perdent aussi plus ou moins rapidement leur acide, mais il se dépose en même temps un oxyde insoluble qui est de l'oxyde de fer pur. Cet oxyde est pulvérulent, rouge brique *et ne fait pas incandescence quand on le calcine*; il a donc manifestement une autre constitution. Il est facile de le démontrer plus directement encore en transformant les corps de Béchamp en corps rouges ayant tous les caractères des corps de Péan de Saint-Gilles. En effet, si l'on chauffe vers 200° l'un des corps de M. Béchamp devenu insoluble par la dessiccation, il perd de l'eau, puis de l'acide chlorhydrique, devient rouge *et soluble*; il a donc complètement changé de nature.

Nous avons donné aux oxydes bruns le nom de *méta-oxydes* et à l'oxyde rouge le nom de *para-oxyde*, sans attacher d'ailleurs de valeur théorique à des termes qui, en Chimie minérale, n'ont jusqu'ici aucune signification précise et s'emploient indifféremment dans les sens les plus divers. Nous avons voulu seulement établir une différence d'ordre chimique entre les deux états que peut prendre l'oxyde de fer condensé lorsqu'il entre dans les combinaisons complexes avec les acides. Depuis les intéressantes recherches de M. Nicolardot, qui a confirmé nos principaux résultats et poussé l'étude beaucoup plus à fond, nos appellations n'ont plus de raison d'être, car il a montré que l'oxyde de fer présentait non pas deux, mais au moins six modifications nettement caractérisées et que le composé rouge que nous avons obtenu en chauffant un corps de M. Béchamp n'était pas identique au vrai corps de Péan de Saint-Gilles. Il y aurait donc ainsi plusieurs corps bruns et plusieurs corps rouges, et le problème serait infiniment plus compliqué que nous ne l'avions cru.

Cette complication ne modifie aucunement d'ailleurs

les conclusions que nous avons tirées de nos observations. Il ne nous importait, et il ne nous importe aujourd'hui que de montrer que les composés si singuliers, si contraires aux théories admises en Chimie minérale, trouvés dans quelques-uns des oxydes des terres rares, n'étaient pas des exceptions. On les retrouve en effet sous leurs formes diverses et avec tous leurs caractères particuliers dans la Chimie des oxydes les plus connus et notamment du sesquioxyde de fer.

Ces considérations générales, qui tendent à modifier radicalement les notions les plus fondamentales de la Chimie minérale, nous ont paru être une préface indispensable, car sans elles nos recherches sur les terres rares perdraient tout intérêt et se réduiraient à une série de faits sans aucun lien entre eux et par conséquent sans intérêt scientifique. Elles se ramènent à deux conceptions empruntées à la chimie du carbone et que nous introduisons dans la Chimie inorganique; la condensation des oxydes avec déshydratation partielle, comparable à l'éthérification simple et la combinaison des bases et des acides avec élimination d'eau comparable à l'éthérification composée.

Si audacieuses qu'elles puissent paraître, ces idées très simples ouvrent un champ nouveau dans un domaine devenu depuis longtemps singulièrement stérile et ont le grand avantage de relier directement entre elles, par la notion *de fonction*, les deux branches antagonistes de la Chimie.

#### IV.

Nous ne pouvons terminer cette introduction sans discuter avec quelque détail la question de l'atomicité des métaux, de la cériite et de la gadolinite, car elle touche au fond même des théories actuelles. Nous n'osons pas dire que cette question soit controversée, car presque

tous les chimistes acceptent aujourd'hui la triatomicité dans les oxydes inférieurs, les uns avec enthousiasme, les autres sans grande conviction ; mais nous pouvons affirmer sans hésitation qu'elle est loin d'être résolue. La meilleure preuve qu'on puisse en donner, c'est qu'on cherche constamment des arguments nouveaux, sentant bien que les arguments anciens sont insuffisants. Parmi les arguments présentés jusqu'ici, en bien petit nombre d'ailleurs, celui qui dans l'esprit des partisans de la trivalence domine de beaucoup tous les autres, est d'ordre purement métaphysique, c'est l'exigence du *système périodique* qui n'a de place pour les terres rares que si elles consentent à devenir des sesquioxydes. Nous n'avons donc pas à nous en occuper ; nous ferons remarquer cependant que le nombre toujours croissant de terres nouvelles rendait leur introduction dans le *système* de plus en plus difficile ; il a fallu recourir à toutes sortes d'artifices, à des classifications en groupes, ce qui est la négation même de l'idée première de la périodicité des poids atomiques, à des dispositions dans l'espace, c'est-à-dire à des hypothèses qui ne sont même plus de la métaphysique et appartiennent au domaine de la fantaisie pure sur lequel la science exacte n'a aucune prise.

Les autres arguments sont d'ordre *physique*, pas un n'est tiré de la *chimie* des terres rares. On a invoqué la chaleur spécifique, déterminée jadis par Hillebrand et Norton entre 0°-100° sur des métaux très impurs et dont on ne pouvait, à cette époque, déterminer, même approximativement, les impuretés. Mais qui donc croit sérieusement aujourd'hui à la loi de Dulong et Petit, depuis qu'il a été démontré surabondamment que la chaleur spécifique était fonction de la température et que dès lors le choix du point convenable était livré à l'arbitraire ?

Qui sait si, à des températures supérieures, les métaux de la célite ne donneraient pas des chiffres correspondant

à la diatomicité? La chaleur spécifique du fer entre 0° et 1200° ne varie-t-elle pas du simple au quadruple, et Weber n'a-t-il pas démontré depuis longtemps que le bore, le silicium et le carbone ne rentraient dans la règle qu'à des températures assez élevées? Mais il est une autre réflexion qu'on ne peut s'empêcher de faire ici. La glucine, qui a été considérée anciennement comme sesquioxyde, est devenue  $\text{GlO}$  pour les besoins de la classification périodique. Or Nilsson a montré que la chaleur spécifique du glucinium conduisait nettement à la formule  $\text{Gl}^2\text{O}^3$ ; on a passé outre trouvant la preuve insuffisante. Comment se fait-il que ce qui est universellement admis comme décisif dans un cas, devienne de nulle valeur dans l'autre? N'est-ce pas là le signe évident d'une idée préconçue, c'est-à-dire de la négation même de la Science?

On a dit aussi <sup>(1)</sup> que l'ébullioscopie et la conductibilité électrique démontraient sans réplique la triatomicité du cérium et de ses congénères. Quoique ces sortes de déterminations ne soient fondées que sur des règles empiriques ne se rattachant par aucune loi rationnelle aux poids atomiques, il n'est pas sans intérêt d'en dire quelques mots, ne serait-ce que pour montrer de quels *à peu près* on se contente parfois de nos jours dans les recherches physico-chimiques.

M. Muthmann a opéré sur du chlorure de cérium anhydre dissous dans l'alcool dont la constante ébullioscopique est de 11,5. Ce chiffre ne pouvait lui convenir, car il donnait un poids moléculaire de 207, intermédiaire entre  $\text{Ce}''\text{Cl}^2 = 164$  et  $\text{Ce}'''\text{Cl}^3 = 264$ ; il prit donc, parmi les chiffres trouvés jadis par Beckmann pour les solutions de  $\text{LiCl}(16,3)$ ,  $\text{CdI}^2(12,9)$  et  $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{K}(11,6)$  supposées partiellement dissociées, le chiffre 13 qui n'est même pas la moyenne exacte des trois, parce qu'il *considérait* son

---

(<sup>1</sup>) MUTHMANN, *Ber. D. Ch. G.*, t. XXXI, 1898, p. 1829.

chlorure dissocié lui aussi, et obti culaire de 233 assez voisin de 264 q

Sans parler de cette étrange démontrer la trivalence d'un ce trouvée pour les métaux mono e qu'avec de pareilles substitutions d montrer aisément les propositions

Quant à la conductibilité élect choisi avec raison le lanthane, l toute la famille, et a expérimenté rure et le sulfate. Les deux premi fort instables, ils lui ont donné d sa thèse; le dernier, de beaucoup lui a donné 47 au lieu de 60 dans et 40 dans le cas de la bivalence sans hésiter à la première « par invraisemblable d'admettre qu'il bisulfate ». Il ne nous paraît pas l semblables conclusions.

Beaucoup plus sérieux, en ap les arguments tirés de l'isomorp et vainement cherché des analog sels des métaux connus; il semble une famille absolument à part, s les autres. Seul le sulfate de tho une indéniable ressemblance géo uraneux. Mais, outre que la form nium est elle-même jusqu'ici f pas si les deux composés peuvent toutes proportions, et si la resse ment accidentelle.

Dans ces temps derniers la q un grand pas. C'est d'abord M. G

---

(1) *B. D. Ch. G.*, t. XXXI, 1898.

trouve que le nitrate et le sulfate de bismuth, quoique n'ayant pas la même hydratation, donnent une série ininterrompue de mélanges avec les sulfates et les nitrates des terres rares. C'est surtout MM. Urbain et Lacombe <sup>(1)</sup> qui montrent que le sel double

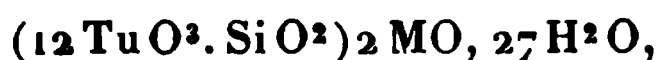


avait la même forme que les sels

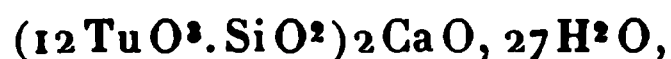


dans lesquels M représente l'un quelconque des métaux de la famille du cérium ou de l'yttrium considéré comme triatomique. Ces observations très intéressantes parurent être une victoire décisive pour les partisans de la triatomicité; mais l'un de nous a montré que les conclusions qu'on en tirait n'étaient nullement légitimes.

Si dans certaines de leurs combinaisons les terres rares peuvent être remplacées par le sesquioxyde de bismuth, elles remplacent dans d'autres les monoxydes alcalino-terreux. En effet les silicotungstates neutres



dans lesquels  $\text{M} = \text{Ce}, \text{La}, \text{Di}$ , sont identiques, quant à leur composition, à leur forme cristalline et à leurs propriétés optiques au sel de calcium



avec lequel ils cristallisent en toutes proportions, à la condition que la cristallisation se fasse à une température qui ne soit pas trop élevée et que la solution ne renferme pas un grand excès d'acide nitrique. Dans le cas contraire les terres rares donnent des sels acides, et le sel de calcium des hydrates inférieurs qui se déposent les uns et les autres rigoureusement purs. Ceci répond à l'objection qu'on pourrait faire d'une sorte d'entraînement par la

---

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. Minér.*, 1905, t. XXVIII, p. 201.



considérable de l'acide silicotungstique. La cristallisation simultanée ne se fait que lorsque les réseaux des corps sont suffisamment voisins; il ne le sont plus s'ils sont hydratés autres que celui à  $27\text{H}^2\text{O}$  et, dans toutes les conditions où cet hydrate ne peut se former pour les corps à la fois, ils cristallisent séparément sans aucunement réciproque.

En plus. Le silicotungstate neutre de thorium possède deux hydrates à  $30\text{H}^2\text{O}$  et à  $27\text{H}^2\text{O}$ ; ce dernier seul est fait identique à l'hydrate correspondant des sels de calcium et par conséquent à l'hydrate supérieur du sel de thorine. Si l'on cristallise entre  $0^\circ$  et  $15^\circ$  un mélange de proportions quelconques de silicotungstates de thorium et de calcium, on obtient deux sortes de cristaux, les uns à  $30\text{H}^2\text{O}$  sans trace de chaux, les autres à  $27\text{H}^2\text{O}$  sans trace de thorine. A une température supérieure les cristaux sont à  $27\text{H}^2\text{O}$ , et les quantités des deux dépendent de la proportion de sel mélangé. Les choses se passent un peu autrement lorsqu'on mélange la silicotungstate à l'une des terres de la cérie. A basse comme à haute température tous les cristaux renferment les deux hydrates en proportions indéfiniment variables; mais suivant la température ils sont tantôt à  $30^\circ$  tantôt à  $27^\circ$ , quoique les terres de la cérie seules ne donnent pas d'hydrate à  $27^\circ$  même à  $0^\circ$ .

La présence de cet isomorphisme dans le sens le plus étendu, le plus rigoureux du mot, d'une part avec un oxyde, de l'autre avec un monoxyde, une seule condition demeure possible, l'isomorphisme n'est pas chimique; c'est un phénomène d'ordre réticulaire. Il appartient tout entier à la physique moléculaire. La fois que deux réseaux sont analogues ils se mélangent en toutes proportions, quelle que soit la composition chimique des corps auxquels ces réseaux appartiennent, telle est la forme générale qu'il

faudra donner désormais à la loi de Mitscherlich. Cela résulte du reste d'une considération très simple de philosophie scientifique. La loi fondamentale de la Chimie, celle qui est sa raison d'être et dont toutes les autres découlent, est la combinaison en proportions définies; or le caractère propre de l'isomorphisme est la variabilité indéfinie des mélanges, la continuité de phénomènes, caractères qui appartiennent à toutes les manifestations physiques.

Il ne s'ensuit nullement, bien entendu, qu'il faille s'abstenir de faire intervenir l'isomorphisme dans toutes les questions qui touchent à l'établissement d'une formule chimique. Il a rendu et rendra encore, sous ce rapport, de nombreux services; une longue observation nous a appris que les composés de constitution semblable ont *en général* des formes voisines, ou, plus exactement, des réseaux analogues, car la similitude des formes n'est pas une condition suffisante pour la cristallisation simultanée. L'impossibilité d'obtenir des mélanges isomorphes des chlorures de potassium et de sodium, tous deux cubiques cependant, en est un très frappant exemple. Mais ce n'est pas là une loi reliant la constitution intime des corps à leur structure, c'est une simple règle empirique, souffrant de nombreuses exceptions et dont la réciproque n'est pas vraie. Des corps chimiquement fort différents peuvent en effet présenter des formes identiques. L'isomorphisme ne peut donc servir en Chimie, comme toutes les propriétés physiques du reste, qu'à titre consultatif, soit pour confirmer les conclusions chimiques, soit pour les remplacer *provisoirement* quand elles n'existent pas encore.

Dans le problème de l'atomicité des éléments ou de la valence des composés, si exclusivement chimique, puisqu'il ne présente qu'une des faces de la loi des proportions définies, c'est la Chimie seule qui peut donner une solution précise et définitive.

que l'on étudie l'histoire de la chimie minérale au commencement du XIX<sup>e</sup> siècle, au moment où Berzélius avait la forme qu'elle a conservée à peu de chose près jusqu'à nos jours, on constate que la forme de la chimie des oxydes a été très exactement déterminée sans intervention d'aucune propriété physique, pas de l'isomorphisme qui n'a été trouvé qu'après coup. L'usage ne s'est généralisé que beaucoup plus tard. Ce sont les analogies de composition, les similitudes de valence et des réactions qui ont guidé le grand chimiste dans chaque cas particulier et lui ont permis grâce à son merveilleux tact chimique de voir juste presque toujours. La meilleure preuve qu'on en puisse donner, c'est les erreurs qu'on lui reproche aujourd'hui, la glucine, la silice, les terres cériques, les oxydes d'uranium, se rapportent à des composés dont les connaissances théoriques et expérimentales modernes ne sont pas parvenues à déterminer définitivement la valence.

A nos jours les considérations déterminantes qui chez les anciens chimistes étaient en quelque sorte intuitives ont pris une forme plus précise. La Chimie organique a introduit la notion fondamentale de fonctions tantôt fixes, tantôt variables, mais pouvant toujours être déterminées sans ambiguïté. Or, les divers degrés d'oxydation d'un élément se distinguent précisément par leur manière d'agir, par leur réaction, par leur *fonction*, tantôt basique, tantôt acide, tantôt mixte. Il est clair que, si l'on pouvait caractériser par leur réaction pour chaque espèce d'oxyde toutes les fonctions qu'il caractérise et toutes les transformations possibles de ces fonctions, la question de leur valence serait résolue, sans qu'il soit nécessaire de recourir à aucune notion d'ordre physique, à aucune hypothèse d'ordre physique. Malheureusement nous ne pouvons le faire aujourd'hui que très approximativement et avec beaucoup de réserves. Cela tient à ce qu'en Chimie minérale l'idée de fonction n'a pas

encore acquis droit de cité, qu'on n'y cherche que la formule brute, sans se préoccuper de la constitution intime des composés, que l'eau appartenant à la molécule est le plus souvent confondue avec l'eau de cristallisation, qu'enfin tout ce qui renferme une base et un acide, à de rares exceptions près, est considéré comme sel.

## V.

Nous allons essayer cependant de caractériser aussi exactement que possible les fonctions des divers hydroxydes, ce qui nous permettra de nous prononcer avec quelque probabilité sur la formule des terres rares.

*Monoxydes.* — Leurs hydroxydes sont toujours *basiques* et ne changent pas ce caractère quelles que soient les conditions dans lesquelles on opère. En solution aqueuse du moins, ils ne deviennent jamais alcooliques, ne s'éliminent pas au contact des acides et par conséquent ne produisent pas de corps complexes. Il est vrai qu'il existe des composés comme  $\text{ZnOK}^2\text{O}$ , mais ces composés, fort peu connus d'ailleurs, sont toujours anhydres, même lorsqu'ils se sont formés dans l'eau, ne sont stables qu'en présence d'un grand excès d'alcali, et sont très vraisemblablement des hydroxydes mixtes condensés avec perte d'eau, à poids moléculaire très élevé comme nous en verrons des exemples dans les terres rares. Mais les monoxydes peuvent acquérir la fonction acide lorsqu'ils sont plus ou moins polymérisés : on sait en effet que, précipités par les alcalis fixes, ils en retiennent toujours une certaine quantité qui ne peut leur être enlevée par les lavages. Cette polymérisation ne peut jamais se produire qu'en milieu alcalin, ce qui les distingue nettement des sesquioxydes et des bioxydes qui se condensent facilement même en milieu acide. De cette propriété caractéristique des monoxydes et de l'absence de fonctions différentes, résulte cette

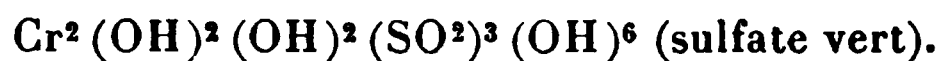
conséquence intéressante : *en liqueur acide ils ne peuvent donner que des composés saturés.*

Il faut ajouter enfin que les métaux biatomiques ne présentent que des carbures non saturés  $MC^2$  qui, au contact de l'eau, dégagent de l'acétylène.

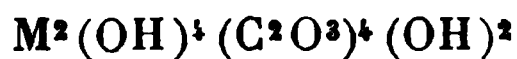
*Sesquioxydes.* — Ils sont bien différents des précédents, car dans la formule  $M^2(OH)^6$  les six hydroxyles peuvent être tantôt basiques, comme dans le sulfate et le chlorure violets de chrome ou l'oxalate cristallisé <sup>(1)</sup>, tantôt alcooliques comme dans l'oxalate ou le tartrate incristallisables. Des fonctions différentes peuvent aussi coexister dans la molécule qui devient alors  $M^2(OH)^2(OH)^4$ , les quatre derniers hydroxyles ayant seuls les fonctions basique ou alcoolique, les deux premiers étant exclusivement acides, tels sont les composés



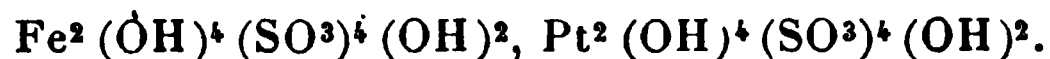
et



Cette prédominance des hydroxyles basiques paraît être tout à fait caractéristique des sesquioxydes, car on la retrouve même dans les sesquioxydes des métalloïdes tels que  $As^2O^3$ ,  $Sb^2O^3$ ,  $Bi^2O^3$ , qu'on a l'habitude de considérer comme des acides et dont les combinaisons avec les bases sont d'une extrême instabilité si tant est qu'elles existent. Non moins caractéristique est la fonction alcoolique qu'on constate dans tous les sesquioxydes, ce qui amène la formation d'acides complexes bivalents, tels que les émétiques, les acides sesqui-chromi, ferri- et platini-oxaliques



ou sesquisulfurique



Ces éthers acides dans lesquels le radical oxalique ou sul-

---

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXVII, p. 1.

furique est complètement dissimulé sont tellement propres aux sesquioxydes qu'on les retrouve pour les oxydes les plus instables,  $\text{Pt}^2\text{O}^3$ ,  $\text{Mn}^2\text{O}^3$ , par exemple.

Contrairement à ce que nous avons vu pour les monoxydes, les sesquioxydes se polymérisent avec une très grande facilité *en liqueur acide*, donnant des composés tantôt solubles (chlorures ferriques de M. Béchamp), tantôt insolubles (« oxychlorures » et « sous-nitrates » de As, Sb, Bi). Les combinaisons de ces oxydes condensés avec les acides bivalents sont toutes insolubles. Cette facilité de se polymériser en présence d'un excès parfois très grand d'acide appartient à tous les sesquioxydes sans exception, et il n'y a de différence entre eux que dans le degré de condensation et de stabilité du polymère.

Enfin, les métaux trivalents donnent des carbures *saturés* qui, au contact de l'eau, dégagent du méthane.

*Bioxydes.* — Bien plus encore que les sesquioxydes, ils sont caractérisés par l'existence de fonctions mixtes, de telle sorte qu'il n'existe pas d'oxyde  $\text{M}(\text{OH})^4$ , car tous les composés *normaux* connus jusqu'à présent  $\text{M}(\text{OH})^2\text{X}^2$  ou  $\text{MX}^2(\text{OH})^2$  correspondent à un oxyde  $\text{M}(\text{OH})^2(\text{OH})^2$  mi-partie base et mi-partie acide. Certes on connaît des composés comme  $\text{SnCl}^4\text{Aq}$  et  $\text{PtCl}^4 + \text{Aq}$ ; on peut même dire que ce sont les seuls qu'on ait cherché à obtenir, puisqu'ils correspondaient à la tétraatomicité du radical, mais chaque fois qu'on a étudié d'un peu près ces prétendus « sels » il s'est trouvé que c'étaient en réalité des acides bivalents complexes donnant avec l'argent des composés du type  $\text{M}(\text{OH})^2\text{Cl}^2$ ,  $2\text{AgCl}$ . D'autre part, toutes les combinaisons où ce bioxyde agit comme acide ont pour formule  $\text{M}(\text{OR})^2(\text{OH})^4$  et l'on ne connaît aucun corps  $\text{M}(\text{OR})^4(\text{OH})^4$ . On peut donc dire d'une façon générale *que toutes les combinaisons des bioxydes qui renferment plus de 2 atomes du métalloïde ou de métal monoatomique sont des combinaisons complexes,*

*par conséquent indécomposables par les réactifs ordinaires.* C'est là une règle qui, dans les limites malheureusement très restreintes de nos connaissances sur les bioxydes, ne présente aucune exception.

Mais il existe d'autres combinaisons très anciennement connues et dans lesquelles la quantité du radical acide est supérieure à celle exigée par la tétraatomicité du métal, tel l'acide chloroplatinique  $\text{Pt Cl}^4_2 \text{ClH}$  et ses sels, tels les nombreux composés  $\text{Sn Cl}^4_2 \text{ClR}$  ou  $\text{Ti Fl}^4_2 \text{FlR}$  depuis longtemps décrits; combinaisons essentiellement complexes qui dérivent toutes de l'acide  $\text{MO}^2 (\text{OH})^2 \text{H}^2$  comme M. Blondel l'a montré pour le platine, de même que l'acide trichloracétique dérive de l'acide acétique. Ces composés s'observent même pour le silicium, quoique l'acide silicique s'éloigne beaucoup à bien des égards des bioxydes proprement dits, pour se rapprocher des composés franchement acides du soufre, du silicium et du carbone. Ces combinaisons sont tout à fait caractéristiques des métaux tétraatomiques. On trouve sans doute des corps de ce type pour les métaux bivalents tels que  $\text{Zn I}^2 \text{KI}$  ou  $\text{Cd Cl}^2 \text{KCl}$ ; mais, outre que ces corps ne sont complexes à aucun degré et que tout l'élément halogène peut être précipité par le nitrate d'argent, ils ne constituent qu'un des termes d'une série de combinaisons semblables comme  $\text{Cd Cl}^2_2 \text{KCl}$ ,  $\text{Cd Cl}^2_4 \text{KCl}$ . Ce sont donc de véritables sels doubles. Pour les métaux trivalents on ne connaît pas de composés  $\text{M}^2 \text{Cl}^6_3 \text{RCl}$ , mais il existe des corps ayant pour formule  $\text{Fe}^2 \text{Cl}^6_4 \text{KCl}$  et  $\text{Al}^2 \text{Cl}^6_2 \text{KCl}$  dans lesquels le chlore n'est nullement dissimulé et qui sont par conséquent des sels doubles tout à fait normaux. Les bioxydes se condensent comme les sesquioxides très facilement en liqueur acide, donnant ce qu'on a appelé des métaacides à peine connus encore et qui n'ont été quelque peu étudiés que pour l'étain (Engel) et le platine (Blondel). Ce ne sont pas là des acides, ce sont des corps à fonctions mixtes

$M^5 O^8 (OH)^2 (OH)^2$  pouvant se combiner aussi bien aux acides qu'aux bases et donner des composés solubles très stables tels que  $M^5 O^8 (ONa)^2 (OH)^2$  et  $M^5 O^8 (OH)^2 (OCl)^2$  probablement complexes et dont la constitution est loin d'être définitivement fixée. En solution aqueuse la condensation ne peut être poussée plus loin; par la dialyse l'oxyde ou l'alcali ne sont plus éliminés et les corps finissent par se coaguler. Ils se distinguent en cela des sesquioxides qui se polymérisent infiniment plus, comme on le voit par l'exemple des composés du sesquioxyde de fer.

Les carbures des métaux tétravalents sont *saturés*  $MC$ , ils appartiennent à la classe des composés les plus stables de la Chimie, car, non seulement ils ne décomposent l'eau à aucune température, mais sont à peine attaquables par les acides les plus forts.

## V.

Cette analyse rapide des fonctions des divers oxydes nous permet d'aborder la question de la valence des terres rares avec des considérations d'ordre purement chimique. Il nous suffira d'examiner les oxydes inférieurs, puisque la formule de tous les autres s'en déduit sans aucune difficulté. Au point de vue auquel nous nous plaçons le problème se pose très nettement : les terres de la cérite et de la gadolinite, la thorine mise à part, sont-elles, quant à leurs propriétés *chimiques*, des monoxydes ou des sesquioxides?

La première chose qui frappe lorsqu'on examine la série déjà longue des combinaisons de ces oxydes, c'est que toutes sont saturées *en liqueur acide* et qu'aucune d'elles n'a le caractère *complexe*. Qu'il s'agisse d'acides mono- ou bivalents, en solution froide ou chaude, on n'a que des sels normaux qui ne peuvent être polymérisés. La polymérisation se fait cependant avec la plus grande



lité lorsqu'on opère en milieu alcalin, en traitant à chaud les chlorures ou les nitrates par une quantité insuffisante d'ammoniaque. On obtient ainsi des combinaisons oïdales solubles, ayant toutes les propriétés des corps M. Béchamp. Un excès d'acide les ramène rapidement à des sels neutres, un alcali fixe les précipite sans qu'on puisse enlever cet alcali par des lavages, si prolongés qu'ils soient. Ce sont là, on le voit, les fonctions caractéristiques des monoxydes, qui sont l'inverse des propriétés des sesquioxydes, en particulier des sesquioxydes métalliques, comme  $\text{Bi}^2\text{O}^3$ , auxquels on veut les comparer, dont les acides, même concentrés, n'empêchent pas la densation.

Les sulfates acides des terres rares présentent surtout un exemple instructif. L'un de nous a décrit celui du cer et M. Brauner a trouvé ceux de lanthané et de cérium. Ces composés, dans l'hypothèse de la trivalence, ont la formule  $\text{M}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{SO}^3 \cdot 3\text{SO}^4\text{H}^2$ ; or de semblables composés sont connus pour les sesquioxydes, et l'acide trichromosulfurique  $\text{Cr}^2\text{O}^3(\text{OH})^3(\text{SO}^3)^3\text{H}^6$  en est un très intéressant exemple. Mais la ressemblance ici n'est que purement superficielle, et n'existe que si l'on fait abstraction de la nature des fonctions.

*L'acide de M. Recoura, qui renferme  $5\text{H}^2\text{O}$  de constitution, est un acide hexavalent complexe dans lequel la totalité de l'acide sulfurique est dissimulée, tandis que les sels acides des terres rares sont instantanément décomposés par l'eau, qu'ils ne sont par conséquent que des combinaisons moléculaires comparables aux acides des métaux magnésiens jadis décrits par Mulz (1).*

Il est donc certain que, par leurs propriétés chimiques plus générales, les terres rares se rapprochent des mo-

---

(1) Loc. cit.

noxydes et s'éloignent grandement des sesquioxydes. Elles s'en rapprochent encore par d'autres caractères intéressants. Ce sont des bases dont l'énergie est hors de toute proportion avec celle que manifestent tous les sesquioxydes. En se combinant aux acides elles dégagent une très grande quantité de chaleur, et chassent même à froid l'ammoniaque de ses combinaisons; quelques-unes d'entre elles (oxyde de lanthane) se dissolvent un peu dans l'eau, en lui communiquant une forte réaction alcaline. Enfin, leurs carbures décomposent l'eau en dégageant de l'acétylène.

Il est vrai que M. Moissan a trouvé parmi les gaz dégagés un peu de méthane et d'éthylène, mais il a trouvé aussi de l'hydrogène, ce qui démontre que les carbures préparés à très haute température, au four électrique, renferment du métal réduit, les métaux des terres rares comme on sait décomposant l'eau, et l'hydrogène saturant plus ou moins rapidement l'acétylène.

Nous avons mis à part la thorine qui diffère notablement, en apparence du moins, des autres terres qui l'accompagnent, et à laquelle on a donné la formule d'un bioxyde. Il n'est pas difficile de montrer pourtant que ses propriétés chimiques ne ressemblent nullement aux propriétés des bioxydes résumées plus haut.

La thorine, lorsqu'elle n'est pas polymérisée à l'état de ce qu'on a appelé *la métathorine*, n'a aucune tendance à se combiner aux bases, même aux bases alcalines, et à donner les composés hydratés  $\text{MO}^2\text{R}^2\text{O}$ , qu'on rencontre dans la série des composés de tous les bioxydes sans exception. Non moins certaine est l'absence des composés normaux, tels que  $\text{Th}(\text{OH})^2\text{SO}^4\text{H}^2$ , ou anormaux,  $\text{ThCl}^2_2\text{ClR}$ , qui sont, comme nous l'avons vu, si caractéristiques des métaux tétravalents. Les chlorures doubles, comme  $2\text{ThCl}^4\text{KCl}$ , sont des sels doubles dans lesquels le chlore peut être entièrement précipité, et les sulfates

saturés  $\text{ThO}^2_2\text{SO}^3$  sont, même en solution aqueuse et à chaud, d'une extrême stabilité. Sous ce rapport la thorine se comporte donc exactement comme toutes les autres terres rares et, par conséquent, comme les terres alcalines ou magnésiennes.

Il est cependant une propriété par laquelle elle s'en distingue nettement : elle se polymérise très facilement, faisant avec les acides des combinaisons qui résistent même à chaud à l'action d'un excès de ces mêmes acides. Cette propriété ne se rencontre dans aucun des monoxydes connus, on la trouve au contraire, quoique à un moindre degré, dans les bioxydes (chlorures métastanniques) et les sesquioxydes (chlorures rouges de Péan de Saint-Gilles). Mais, sous cette forme, la propriété n'est nullement caractéristique, elle ne le devient que par un point très particulier : les monoxydes sont les seuls qui ne peuvent en aucun cas se polymériser en milieu acide. Or, c'est précisément le cas de la thorine, car on n'obtient un métaoxyde qu'en chauffant un hydroxyde ou un de ses sels à acide volatil, après les avoir préalablement desséchés. Au point de vue des conditions de sa condensation, comme au point de vue des fonctions de son oxyde monomère, la thorine est donc incontestablement un monoxyde.

C'est encore à cette conclusion qu'on arrive lorsqu'on étudie le carbure de thorium, préparé par MM. Moissan et Étard <sup>(1)</sup>. Ce corps décompose l'eau à la température ordinaire, et donne de l'acétylène (environ 50 pour 100) du méthane, un peu d'éthylène et 16 pour 100 d'hydrogène. C'est donc exactement le même phénomène que celui qu'on observe avec les carbures des autres terres rares. Ici encore, il n'y a rien qui ressemble, même de loin, aux métaux tétravalents.

Il n'est pas sans intérêt enfin de rappeler les faits que

---

<sup>(1)</sup> *Ann. de Chim. et de Ph.*, 7<sup>e</sup> sér., t. XII, 1897, p. 427.

nous offre le grand laboratoire de la nature. Quoique ces sortes de références soient souvent sujettes à caution, en partie à cause du défaut des méthodes analytiques appliquées à la séparation des terres rares, mais surtout à cause de la difficulté de s'assurer de l'homogénéité des minéraux, elles ont pourtant leur importance lorsqu'elles sont nombreuses et variées. Or, en parcourant la liste déjà fort longue des minéraux cérifères, on constate qu'ils renferment tous de la thorine en quantité parfois notable. Sans doute la cristallisation simultanée, nous l'avons vu plus haut, ne peut être invoquée comme argument en faveur de telle ou telle formule; mais, lorsqu'elle se produit pour les composés les plus divers : silicate (cérîte), phosphate (monazite), carbonate (parisite), uranate (pechblende), il paraît assez vraisemblable qu'il y a là plus que des coïncidences d'analogies réticulaires.

Pour expliquer cette constante association, les partisans de la tétraatomicité du thorium ont admis que dans tous ces minéraux la thorine était à l'état de silicate. On a constaté en effet, dans beaucoup de monazites, par exemple, la présence de la silice en quantité suffisante pour saturer la thorine qu'elles contenaient. Mais, outre qu'il est assez singulier d'invoquer ici l'existence d'un sel saturé entre deux bioxydes, cette opinion n'est plus soutenable depuis qu'on a trouvé une monazite (des monts Ilmen) renfermant jusqu'à 18 pour 100 de thorine et 2 pour 100 de silice. On voit, d'autre part, qu'un grand nombre de substances minérales cérifères, très bien cristallisées, contiennent des quantités plus ou moins considérables de chaux ou de strontiane, telle l'*ancylite* qui est un carbonate cérosostrontique, la *parisite* qui est un fluocarbonate des terres rares, et de calcium  $3\text{CeO}\cdot\text{CO}_2$ ,  $\text{FCe}$ ,  $\text{FCa}$ , ..., dans lequel le rapport  $\text{FCe}:\text{FCa}$  est éminemment variable. Inversement, on connaît des minéraux calciques, comme l'*yttrotitanite* de Narestö, un silico-

titanate de chaux tout à fait analogue au sphène



et qui contient 65 pour 100 de terres rares.

L'ensemble de ces faits, d'ordre exclusivement chimique et n'empruntant rien aux hypothèses plus ou moins plausibles au moyen desquelles on essaie de relier la Physique à la Chimie, ne résout peut-être pas la question d'une façon définitive. On reconnaîtra cependant qu'il fait pencher la balance très nettement en faveur de la bivalence de toutes les terres rares, y compris la thorine, et nous autorise à nous servir des anciennes formules.

## VI.

Il nous reste maintenant à indiquer sommairement la façon dont il convient de classer les terres déjà fort nombreuses de la célite et de la gadolinite. Cette classification ne peut être que provisoire, car, si l'on a découvert pendant le dernier quart de siècle beaucoup de terres nouvelles, on n'a guère étudié leurs caractères chimiques, les seuls qui puissent permettre une distribution rationnelle des éléments en familles naturelles.

Pourtant un certain nombre de points peuvent être considérés comme acquis. La première division qui a été établie par les recherches de Berzélius et de Mosander et qui n'a jamais été contestée depuis, est la division en deux grandes familles, celle des terres cériques et celle des terres yttriques. A ces deux familles il faut en ajouter une troisième, celle dont la thorine est le seul représentant, car à côté d'incontestables analogies on y trouve de notables dissemblances. Mais ce n'est là qu'une première ébauche et nous pouvons actuellement aller plus loin, en subdivisant ces familles en groupes nettement distincts. L'un de nous a montré qu'en transformant toutes ces terres en silicotungstates neutres ou acides on arrivait à recon-

naître entre elles des différences extrêmement caractéristiques.

C'est ainsi que, dans la famille cérique, on trouve deux groupes qu'on ne saurait confondre : celui du cérium à côté duquel se rangent le lanthane et le praséodidyme, et celui qui comprend le néodidyme, le samarium et le gadolinium, ce dernier considéré jusqu'ici comme appartenant à la famille yttrique. On trouve de même dans la famille de l'yttrium deux types différents, l'yttrium, le terbium et l'ytterbium d'une part ; l'erbium de l'autre, les autres métaux, europium, holmium, thulium, scandium restant provisoirement indéterminés. Sous peine d'allonger outre mesure cette introduction déjà trop longue, nous ne pouvons donner ici les arguments sur lesquels ces subdivisions sont fondées et qu'on trouvera dans le Mémoire original <sup>(1)</sup>.

Au point de vue auquel on se place habituellement une objection à cette classification se présente tout naturellement à l'esprit. Elle range en effet, dans des groupes distincts, des terres qui se séparent entre elles le plus difficilement, comme les oxydes de praséodidyme et le néodidyme, l'erbine et l'ytterbine. Mais nous ferons remarquer que ce point de vue, qui s'appuie sur la plus ou moins grande difficulté de séparation, n'a aucun caractère scientifique. En matière de terres rares *séparation* veut dire procédé purement empirique de fractionnement sous forme d'un composé choisi au hasard parmi ceux qui paraissent donner les plus grandes différences de solubilité pour quelques-unes d'entre elles du moins. Si l'on voulait obtenir à l'état de pureté le magnésium et le fer en fractionnant la solution de leurs sulfates, nitrates ou chlorures, quelles difficultés n'éprouverait-on pas ? et pourtant il est certain que ces deux métaux appartenant

---

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. Min.*, 1905.

même famille n'appartiennent pas au même groupe. n'est-ce pas que la séparation de la soude et de la potasse est une des opérations analytiques les moins certaines et pourtant ces deux bases sont, chimiquement parlant, aussi différentes que possible? Et ces couples  $\text{Al}^2\text{O}^3$ ,  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  et  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$  si résistants lorsqu'il s'agit de fractionnement de leurs sels, et si facilement disjoints quand on s'adresse aux fonctions particulières de chacun des oxydes? Les difficultés de séparation par différence de solubilité, comme toutes les différences de propriétés physiques, d'ailleurs, n'ont rien à faire aux analogies qui doivent servir de bases à toute classification naturelle; seules les propriétés exclusivement chimiques doivent être prises en considération. Ce sont ces analogies, en tant qu'elles sont connues aujourd'hui, qui nous engagent à proposer pour les terres rares la classification suivante :

## 1. FAMILLE DU THORIUM.

## 2. FAMILLE DU CÉRIUM.

*a. Groupe du cérium.*

Cérium,  
Lanthane,  
Praséodidyme.

*b. Groupe du néodidyme.*

Néodidyme,  
Samarium,  
Gadolinium.

## 3. FAMILLE DE L'YTTRIUM.

*a. Groupe de l'yttrium.*

Yttrium,  
Terbium,  
Ytterbium.

*b. Groupe de l'erbium.*

Erbium.

**Thorium.**

l'étude de la thorine n'est intervenue qu'incidemment dans nos recherches. Nous nous proposons avant tout d'obtenir de l'oxyde de cérium pur, et comme nous avons constaté dès le début, même avec les procédés insuffisants qui existaient alors, qu'il était toujours accompagné de quantités plus ou moins notables de thorine, quelle que

soit la méthode de séparation employée, il nous fallut trouver une réaction précise, permettant de séparer à coup sûr et complètement dans un mélange les deux terres à la fois.

Parmi les procédés connus à cette époque un seul pouvait être considéré comme à peu près satisfaisant; c'est celui indiqué par M. Dennis <sup>(1)</sup>, qui précipitait la thorine par l'azothydrure de potassium. Mais ce procédé était unilatéral, il permettait bien d'avoir de l'oxyde de cérium pur, il ne donnait que de la thorine impure. Quelle était la quantité de cérium entraîné? On ne pouvait le savoir, puisque aucun procédé ne poussait plus loin la séparation. Il est facile pourtant de se rendre approximativement compte du degré d'exactitude auquel on arrivait : une liqueur éclairante telle qu'on l'emploie pour les manchons Auer, c'est-à-dire renfermant 98,5 à 99 pour 100 de thorine et 1 à 1,5 pour 100 d'oxyde de cérium, est entièrement précipitée par le réactif de M. Dennis. On pourrait croire qu'une seconde précipitation enlèverait cette impureté; il n'en est rien, et c'est là le défaut capital du procédé. Il entraîne toujours la même quantité de cérium; il n'est donc pas applicable analytiquement, encore moins comme moyen d'extraction sur des poids quelque peu considérables de matière, l'azothydrure de potassium étant, comme on sait, une substance très difficile à manier.

Une ancienne observation de M. Clève <sup>(2)</sup> nous a mis sur la voie et nous a permis de résoudre très simplement le problème. Ce savant a remarqué que le sulfate de thorium additionné d'eau oxygénée donnait immédiatement un précipité insoluble dans l'eau et dans lequel le rapport  $\text{Th O} : \text{O} : \text{SO}^3$  était de 4:3:1. Malheureusement toute la thorine n'est pas précipitée, car l'acide sulfurique mis en

---

<sup>(1)</sup> *Z. f. anorg. Ch.*, t. XIII, 1897, p. 412.

<sup>(2)</sup> *Bull. Soc. chim.*, 2<sup>e</sup> série, t. XLIII, 1885, p. 57.



é réagit sur le peroxyde pour le détruire en partie, à la température ordinaire. Il n'y avait qu'à essayer des acides moins énergiques, et l'acide nitrique se trouvait dans les conditions exigées : dans un mélange de ces acides la thorine est éliminée en totalité. Telle est la loi générale, mais en pratique elle se heurte à des difficultés multiples qu'il importait d'examiner de plus près. Si l'oxyde de cérium domine, la thorine est entièrement précipitée à un ou deux millièmes près, mais au lieu d'être blanche elle est colorée et a entraîné des quantités appréciables de cérium et des autres terres qui peuvent atteindre 5 à 7 pour 100; si le thorium est l'élément dominant il en reste dans la liqueur une certaine quantité appréciable en vérité. Ce partage inégal des deux terres, entre le précipité et la solution, montre qu'il s'établit un équilibre qui, comme tous les équilibres de ce genre, dépend de la concentration, de l'acidité et de la température et qu'il n'y a qu'à déterminer les conditions où cet équilibre peut être rompu. Pour donner une idée des conditions dans lesquelles se fait le partage, reprenons un exemple de la liqueur éclairante que le réactif de M. Dennis précipite intégralement et traitons-la par l'eau oxygénée. Nous obtiendrons un précipité blanc et la liqueur filtrée donnera avec l'ammoniaque des flocons blancs de peroxyde de cérium. Si la liqueur était de composition connue et si l'on pèse après calcination le précipité blanc et le précipité jaune, on constate que le premier pèse un poids de 2 à 3 millièmes trop faible et le second pèse 2 à 3 millièmes trop fort. Il résulte de là que le traitement des nitrates par l'eau oxygénée permet de reconnaître la présence de très faibles quantités de cérium et que le procédé de M. Dennis est en défaut, et de doser ces conditions la thorine à 2 ou 3 pour 100 près. Il est facile de pousser l'exactitude beaucoup plus

Deux cas peuvent se présenter : ou bien le cérium, et nous entendons par cérium l'ensemble des terres cérique et yttrique, est en excès ; ou bien c'est le thorium qui domine.

Dans le premier cas, l'addition de l'eau oxygénée précipite la totalité de la thorine avec une faible quantité des autres terres et nous ramène, par conséquent, au second cas, le seul qu'il nous importe d'examiner, puisque l'enrichissement en thorine peut se faire avec succès par les procédés les plus divers. L'observation la plus superficielle montre que, lorsque la thorine renferme peu d'impuretés, sa précipitation est d'autant plus complète que l'acidité de la liqueur est moindre, la température est plus élevée et que l'excès d'eau oxygénée est plus grand. De ces conditions très précises on déduit un procédé de séparation très simple qu'il faut modifier dans les détails suivant qu'il s'agit d'une préparation en grand ou d'une opération analytique, mais dont le principe fondamental est identique.

*Extraction industrielle.* — Nous rappelons ici en quelques mots la méthode que nous avons décrite <sup>(1)</sup> après l'avoir expérimentée sur plusieurs tonnes de monazite et qui est aujourd'hui couramment employée. Après l'attaque du minerai à l'acide sulfurique, dissolution des sulfates et précipitation par une quantité d'acide oxalique moitié moindre de celle nécessaire pour la précipitation de la totalité des terres précipitables à l'état d'oxalates, on lave le précipité par décantation. Les oxalates sont décomposés à chaud par une solution de carbonate de soude à 10 pour 100 à laquelle on ajoute, lorsque la transformation en carbonate est complète, assez de lessive de soude pour précipiter toute la thorine qu'elle tient en dissolution. On enlève par lavage l'acide oxalique

---

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. CXXVI, 1898.

et l'on dissout le tout dans la moindre quantité possible d'acide chlorhydrique. Cette solution est traitée par du peroxyde de baryum délayé dans un peu d'eau et ajouté par petites portions jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne donne plus de précipité avec un grand excès d'eau oxygénée. Le précipité contient toute la thorine entraînant 20 à 30 pour 100 des autres terres. On recueille le précipité sur une toile, on le lave grossièrement, on dissout à froid dans ClH et l'on ajoute assez d'acide sulfurique pour enlever l'excès de baryte. Après décantation, on ajoute assez d'eau pour faire une liqueur ne renfermant pas plus de 15 pour 100 d'acide et l'on précipite par l'acide oxalique. On lave par décantation jusqu'à disparition du fer et l'on traite par une solution aussi concentrée que possible de carbonate d'ammoniaque additionné d'assez d'ammoniaque caustique pour la rameuer à l'état de sel neutre. On enlève ainsi toute la thorine et elle ne contient plus que 7 pour 100 au maximum des autres terres et spécialement des terres yttriques, dont les oxalates sont infiniment plus solubles dans le carbonate d'ammoniaque que ceux des terres cériques. La solution est décomposée à froid par la soude, le précipité lavé par décantation jusqu'à disparition d'acide oxalique, et dissous également à froid dans la moindre quantité d'acide nitrique. On additionne d'assez d'eau pour avoir une liqueur qui ne renferme que 2 pour 100 environ de thorine et l'on ajoute de l'eau oxygénée (7<sup>l</sup> à 8<sup>l</sup> à 10 volumes par kilogramme de thorine). Le précipité extrêmement volumineux est égoutté et lavé sur toile jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus de précipité par l'ammoniaque. La thorine que l'on obtient ainsi n'est pas rigoureusement pure, elle contient encore  $\frac{1}{1000}$  environ des autres terres, et un manchon fait avec son nitrate donne une lumière jaunâtre au lieu de cette pâle lumière violacée si caractéristique de la thorine pure.

Pour la débarrasser de cette dernière trace d'impureté, il faut la précipiter une seconde fois par l'eau oxygénée après l'avoir dissoute à chaud dans l'acide nitrique et étendu d'eau la solution. Elle est alors absolument exempte des terres qui l'accompagnent, mais elle a entraîné les impuretés contenues dans les réactifs employés, car toutes les opérations précédentes peuvent se faire avec de l'eau courante et les produits les plus ordinaires du commerce. On y constate notamment la présence de la chaux et des acides sulfurique et phosphorique. Pour l'en débarrasser, on la dissout dans de l'acide chlorhydrique, on précipite par l'acide oxalique, on décompose à froid l'oxalate par de la soude, on redissout l'hydroxyde qui contient de l'alcali dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite par l'ammoniaque. Toutes ces opérations doivent être faites, bien entendu, avec des produits purs et de l'eau distillée. Cette thorine est rigoureusement pure et sous une forme facilement soluble dans tous les acides.

Il convient d'ajouter que la liqueur filtrée et les eaux de lavage des deux précipitations par l'eau oxygénée doivent être précipitées par l'ammoniaque et le précipité, qui contient une petite quantité de thorine entraînée par l'oxyde de cérium, retraité comme ci-dessus.

Le grand avantage de ce procédé c'est qu'il est le seul qui permette d'extraire sûrement la totalité de la thorine existant dans un minerai. Nous avons eu bien des fois l'occasion d'analyser des résidus de fabrication obtenus par les anciens procédés; ils renfermaient tous, sans exception, des quantités plus ou moins notables de thorium échappées au traitement et que l'eau oxygénée décelait immédiatement.

*Séparation quantitative.* — Ici deux cas peuvent se présenter : le mélange renferme un grand excès de thorine ou un grand excès des terres cériques et yttriques. Dans les deux cas, il faut l'amener à l'état de nitrate, éva-

rer au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse pour passer l'excès d'acide nitrique et dissoudre dans cinquante fois son poids d'eau.

A. Lorsque le mélange ne renferme que quelques centièmes de terres cériques, il faut prendre une quantité de matière ne dépassant pas 0<sup>g</sup>,5 à cause du volume du peroxyde de thorium. On précipite par un excès d'eau oxygénée bien pure, comme on en trouve aujourd'hui facilement dans le commerce. Le peroxyde précipité est parfaitement blanc, il ne renferme plus qu'une très faible quantité des autres terres. La liqueur filtrée précipitée par l'ammoniaque donne les peroxydes cérique et trique avec une petite quantité de thorine. Une seconde précipitation à l'eau oxygénée des deux fractions les amène à l'état de pureté absolue, mais elle n'est pratiquement pas nécessaire dans la grande majorité des cas. Voici deux exemples d'analyses faites sur des mélanges synthétiques de corps rigoureusement purs. Dans l'analyse I on a précipité une fois par l'eau oxygénée, dans l'analyse II les deux fractions ont été reprecipitées une seconde fois.

| I.                                   |        |        |         |        |
|--------------------------------------|--------|--------|---------|--------|
|                                      | Pris.  |        | Trouvé. |        |
| Th O.....                            | 0,3677 | 94,67  | 0,3659  | 94,20  |
| Ce <sup>3</sup> O <sup>4</sup> ..... | 0,0207 | 5,33   | 0,0231  | 5,90   |
|                                      |        | 100,00 |         | 100,10 |

| II.                                  |        |        |         |       |
|--------------------------------------|--------|--------|---------|-------|
|                                      | Pris.  |        | Trouvé. |       |
| Th O.....                            | 0,3645 | 91,14  | 0,3640  | 90,54 |
| Ce <sup>3</sup> O <sup>4</sup> ..... | 0,0354 | 8,86   | 0,0370  | 9,20  |
|                                      |        | 100,00 |         | 99,74 |

On voit que pour la thorine le résultat diffère de la théorie de 0,93 pour 100 dans le premier cas et de 0,4 pour 100 dans le second. Il n'y aurait donc aucun inconvénient à prendre le premier chiffre très suffisamment approché de la vérité.

B. Lorsque le mélange renferme de grandes quantités de terres cériques la double précipitation devient nécessaire, car le peroxyde de thorium obtenu la première fois est plus ou moins coloré, et les oxydes cériques restés en solution renferment aussi une certaine quantité de thorine. Pour opérer ce second traitement il faut enlever le mieux possible le précipité du filtre au moyen d'une baguette de verre, le dissoudre à chaud dans de l'acide nitrique additionné d'un peu d'eau et faire passer la solution chaude sur le filtre pour enlever ce qui y adhère encore. Il importe de recouvrir le filtre d'un entonnoir, car le dégagement d'oxygène projette le liquide sous forme d'imperceptibles gouttelettes. La liqueur est saturée partiellement par l'ammoniaque de façon à lui laisser une légère réaction acide, ou évaporée au bain-marie et additionnée d'eau, puis d'eau oxygénée. On répète la même opération sur la fraction renfermant les terres cériques après les avoir précipitées par l'ammoniaque.

Malheureusement, le peroxyde de thorium ne peut être dosé directement. La calcination le décompose avec violence, projetant une poudre d'une extrême ténuité et occasionnant ainsi une perte qui peut atteindre 5 à 6 pour 100. Il faut donc le réduire, ce qui se fait d'ailleurs instantanément au contact de  $\text{ClH} + \text{INH}^4$ ; pour cela on enlève le précipité du filtre avec une baguette, on chauffe légèrement la solution et on la fait passer sur le filtre qu'on lave avec un peu d'eau. La liqueur est précipitée par l'ammoniaque, et l'hydroxyde jeté sur le même filtre n'a besoin d'aucun lavage puisqu'il n'y a aucune matière fixe. Toutes ces opérations n'exigent que très peu de temps et donnent un résultat très satisfaisant. En voici un exemple :

|                                        | Pris.  |              | Trouvé. |              |
|----------------------------------------|--------|--------------|---------|--------------|
| Th O . . . . .                         | 0,0622 | 6,20         | 0,0620  | 6,18         |
| Ce <sup>3</sup> O <sup>4</sup> . . . . | 0,9400 | 93,80        | 0,9399  | 93,83        |
|                                        |        | <hr/> 100,00 |         | <hr/> 100,01 |

te méthode est basée sur l'existence d'un peroxyde us exactement, d'une combinaison  $\text{Th}^4\text{O}^7\text{N}^2\text{O}^5$  in- e, parfaitement stable en présence d'une faible ité d'acide nitrique libre. Parmi les terres rares, la e est la seule qui possède cette propriété. L'oxyde x peut, il est vrai, être précipité lui aussi, en milieu mais il ne peut l'être qu'en présence d'acides s, l'acide acétique par exemple. La séparation ait donc se faire complètement et du premier coup, nt mieux que le peroxyde de cérium, formé en mi- cide, a une tout autre composition. Mais il se pro- ci ce qui n'est pas rare en Chimie minérale et ce qui articulièrement fréquent dans l'histoire des terres : une combinaison de deux ou de plusieurs oxydes nt des oxydes mixtes fort stables dans certaines tions. Parmi ces conditions, les quantités relatives rres jouent le principal rôle, de sorte que le pro- se réduit à changer ces quantités; c'est pour cela e seconde précipitation amène une séparation com-

formule si étrange du peroxyde de thorium et sa iété de ne se combiner qu'à une molécule d'acide nt ( $\text{N}^2\text{O}^5$ ,  $\text{Cl}^2$ ,  $\text{SO}^3$ ) montrent qu'il possède une con- on complexe sur laquelle nous ne pouvons faire oirement que des hypothèses. Celle qui se présente naturellement à l'esprit et que nous retrouverons le peroxyde cérique, s'appuie sur une observation parence très paradoxale. Lorsqu'on évapore à chaud olution d'oxalate de thorium dans de l'acide chlor- que concentré, il se dépose un corps très bien cris- qui, séparé de l'eau mère et recristallisé dans l'acide ydrique, a pour composition



très stable et peut être recristallisé autant de fois

que l'on veut, sans changer de composition, mais l'eau le décompose instantanément en oxalate insoluble et chlorure qui reste en solution. A 110°, il perd 2H<sup>2</sup>O ou 3,67 pour 100 : trouvé : 3,50. Ce déplacement d'un quart seulement de l'acide combiné par un acide plus faible et que nous verrons plus loin se produire pour l'oxyde de cérium, entre l'acide sulfurique et l'acide nitrique, n'indique-t-il pas d'une façon très nette que la thorine intervient dans ses réactions non par une molécule simple mais par une molécule quadruple Th<sup>4</sup>(OH)<sup>8</sup> dans laquelle tous les hydroxyles sont basiques, mais de basicités différentes. La molécule serait donc Th<sup>4</sup>(OH)<sup>6</sup>(OH)<sup>2</sup> et l'on conçoit qu'elle puisse donner des composés normaux tels que



ou



On voit que, dans ce dernier composé, il ne reste plus que deux hydroxyles basiques; ils ne peuvent donc fixer que deux radicaux acides monovalents et donner des corps tels que



Ce n'est là sans doute qu'une hypothèse qui nous paraît très vraisemblable, mais que nous présentons surtout pour appeler l'attention des chercheurs sur ce point particulier et très intéressant de la Chimie des terres rares.

M. Pissarjewski (<sup>1</sup>), qui s'est beaucoup occupé des peroxydes, propose une tout autre interprétation. Il admet que l'eau oxygénée est un acide monovalent qui chasse l'acide nitrique du thorium suivant l'équation

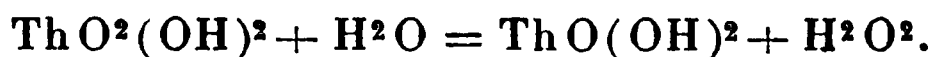



---

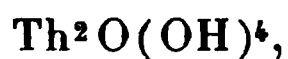
(<sup>1</sup>) *Z. f. anorg. Ch.*, t. XXV, 1900, p. 388, et t. XXXI, 1902, p. 359.



Ce peroxyde s'hydrolyserait ainsi :



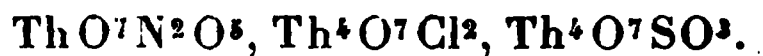
Mais ce n'est là qu'une étape dans la décomposition hydrolytique ; en poussant plus loin les lavages du précipité, on pourrait *très probablement* arriver à l'oxyde



de telle sorte que le peroxyde de Clève sur lequel nous avons fondé notre procédé de séparation de thorine ne serait qu'un mélange



Il est à peine besoin de montrer toute l'invraisemblance d'une pareille interprétation. Qu'est-ce que ce mélange qui se fait toujours en mêmes proportions quelles que soient l'excès d'eau oxygénée, la dilution, l'acidité et la température ? Comment admettre l'existence de ces deux oxydes mélangés dont l'un est purement hypothétique et dont l'autre, au dire de M. Pissarjewsky lui-même, est un produit de décomposition ? Toute son argumentation est basée d'ailleurs sur une erreur analytique. Il affirme que le peroxyde insoluble précipité par l'eau oxygénée d'une solution de nitrate de thorium *ne contient pas d'acide nitrique* ; cela est en contradiction complète, non seulement avec nos résultats <sup>(1)</sup>, mais encore avec les anciennes observations de M. Clève. Quel que soit le sel neutre que l'on précipite, le quart de l'acide reste toujours attaché au peroxyde et l'on a les composés



Il y a plus. En précipitant un sel quelconque par un mélange d'eau oxygénée et d'ammoniaque, on obtenait tou-

---

<sup>(1)</sup> Nous avons trouvé pour  $\text{ThO} : \text{O} : \text{N}^2\text{O}^5 = 100 : 9,09 : 20,45$ . La théorie pour  $\text{Th}^4\text{O}^7, \text{N}^2\text{O}^5$  exige :  $100 : 9,13 : 20,45$ .

jours un peroxyde renfermant de l'*acide nitrique* produit par l'action de  $\text{H}^2\text{O}^2$  sur  $\text{NH}^3$ . Cette action élective de l'acide nitrique même en présence d'acides plus forts tient à ce que le nitrate de peroxyde est le seul de tous ces composés qui soit rigoureusement insoluble.

M. Pissarjewsky ne paraît pas d'ailleurs avoir connu ni nos recherches publiées en 1898 ni le détail des recherches de M. Clève qui datent de 1885.

### Métaoxyde.

Nous avons dû étudier d'un peu plus près ce curieux oxyde qu'on rencontre souvent dans les anciens procédés de séparation des terres rares, et qui est d'ailleurs connu depuis fort longtemps. Ses caractères chimiques sont si différents de ceux de la thorine ordinaire qu'il a été considéré à deux reprises comme une terre nouvelle par Bergemann en 1851 qui donna au métal le nom de *donarium*, par Bahr en 1863 qui le prit pour une combinaison oxygénée du *wasium*. Dix ans plus tard M. Clève <sup>(1)</sup> entrevit le premier la vraie nature de cet oxyde; il le considéra comme un corps condensé analogue à l'acide métastannique, mais les idées qui régnaient alors ne lui permirent de voir qu'un côté de la question.

On sait que l'oxalate de thorium légèrement calciné donne un corps totalement insoluble dans les acides chlorhydrique ou nitrique; mais l'acide décanté, il devient facilement soluble dans l'eau. En précipitant par l'ammoniaque cette solution préalablement filtrée pour la débarrasser de la partie insoluble, on obtient un hydroxyde qui, séché à 100°, est d'après M. Clève  $(\text{ThO})^8\text{H}^2\text{O}$ . Si l'on évapore la solution à sec on recueille un vernis transparent qui renferme beaucoup de thorine, un peu d'eau

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, 1874, p. 115.

chlore en quantité si faible qu'on ne peut en tirer une *formule plausible*.

Plus tard encore, un jeune chimiste américain, Locke (<sup>1</sup>), crut devoir attribuer la formation du métaoxyde à une réduction de l'oxyde et lui donna la formule  $OnThCl^2$ . Mais ses chiffres, qui résultaient de défectueuses analyses analytiques et que personne n'a pu confirmer, nous ont fait à citer que pour mémoire et comme exemple des erreurs qu'on éprouve dans ces sortes de recherches, qu'on ne s'entoure pas de toutes les précautions nécessaires.

Plus récemment, M. Stevens (<sup>2</sup>), qui a analysé les produits bruts de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxalate calciné, leur a donné la formule générale  $OnThCl^2$ , revenant ainsi à l'interprétation que nous auparavant M. Béchamp avait proposée pour les chlorures de fer.

Aucun des auteurs que nous venons de citer n'avait remarqué les propriétés si caractéristiques des composés métaoxyde, aucun n'avait aperçu leurs analogies avec les composés ferriques de M. Béchamp et il constata leur nature éminemment *complexe*. C'est tant dans ces propriétés, dans ces analogies et dans leur nature particulière que réside tout leur intérêt.

Mais il nous faut indiquer d'abord les conditions dans lesquelles s'obtient le métaoxyde. Jusqu'ici on l'avait toujours préparé par la calcination de l'oxalate et il semblait qu'il était l'acide oxalique qui en s'oxydant provoquait sa formation. En réalité ce procédé est le plus désavantageux des ceux qu'on peut choisir, et les choses se passent d'une façon beaucoup moins mystérieuse. L'oxyde normal d'uranium se transforme en métaoxyde chaque fois qu'on

*Zeitsch. f. anorg. Ch.*, t. VII, 1894, p. 345.

*Zeitsch. f. anorg. Ch.*, t. XXVII, 1901, p. 41.

chauffe de la thorine hydratée pure ou mélangée à un sel volatil. La seule condition qui paraisse indispensable, c'est que l'hydroxyde doit être aussi volumineux que possible, par conséquent précipité dans une liqueur qui ne soit pas concentrée. Le plus simple est de précipiter par l'ammoniaque le chlorure ou le nitrate dissous dans 20 ou 30 parties d'eau, de décanner la liqueur surnageante, de sécher d'abord au bain-marie et de chauffer ensuite à feu nu jusqu'au rouge sombre. La température jusqu'à laquelle la calcination peut être poussée est d'autant plus élevée que l'oxyde était en plus gros morceaux, que la déshydratation a été par conséquent plus lente. Mais, quoi qu'on fasse et quel que soit le procédé employé, on n'arrive jamais à un corps homogène, comme il est facile de s'en convaincre en traitant à chaud le résidu de la calcination par un peu d'acide chlorhydrique concentré et en ajoutant un grand excès d'eau.

Dans le cas le plus désavantageux, lorsque la calcination a été poussée un peu trop loin, on obtient un résidu et une solution; le résidu est de la thorine condensée au point de ne plus pouvoir se combiner aux acides; la solution contient deux composés distincts qu'il est facile de séparer. Il suffit d'ajouter petit à petit de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le précipité contient alors toute la métathorine, insoluble dans un acide d'une certaine concentration; dans la solution se trouve la thorine normale dont le chlorure est excessivement soluble dans les acides de toutes les concentrations. La quantité de ce chlorure est d'autant plus grande que la calcination de l'hydroxyde a été faite à température plus basse et que le résidu inattaqué par l'acide chlorhydrique concentré, et insoluble dans l'eau, est plus faible. On décante la liqueur surnageante, on ajoute assez d'eau pour tout dissoudre, on précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique, répétant l'opération jusqu'à ce que

l'eau de lavage ne précipite plus par l'ammoniaque. Le corps est alors recueilli sur le filtre et séché sur une plaque poreuse. Il est corné, translucide, d'un blanc légèrement grisâtre lorsque la thorine est bien pure, plus ou moins jaune et même brun si elle contient des terres cériques qui donnent, elles aussi, comme nous le verrons plus loin, des métaoxydes de propriétés très voisines. Au point de vue chimique il se distingue par des caractères très particuliers. Très soluble dans l'eau, sa solution n'est légèrement opalescente que lorsqu'elle est très concentrée; cette solution a une réaction fortement acide malgré la faible teneur en chlore; le nitrate d'argent ne la précipite pas; en revanche elle est complètement précipitée par l'acide sulfurique très dilué ou mieux par un sulfate neutre et le corps qui se dépose est tout à fait insoluble dans l'eau. Enfin, lorsqu'on lui ajoute goutte à goutte une solution très étendue de soude, on constate qu'il ne se dépose pas d'hydroxyde jusqu'à ce que la moitié du chlore qu'elle contient ait été saturée. Ce corps est un type de colloïde; il ne passe pas du tout à travers les membranes dialysantes, mais perd lentement du chlore sous forme d'acide chlorhydrique tout en continuant à rester soluble, sans que la totalité du chlore puisse être enlevée ainsi, et la solution peut rester indéfiniment sur le dialyseur sans se coaguler.

On voit que ce sont là exactement les mêmes propriétés que celles observées par M. Béchamp dans les chlorures des oxydes condensés du fer. Le mode de formation de ces deux séries de composés seul diffère, ce qui ne saurait nous étonner, car nous avons vu que les monoxydes ne pouvaient se polymériser en liqueur acide; ils ne le peuvent qu'en milieu alcalin ou plus simplement par l'action directe de la chaleur.

L'étude de ces composés présente de très grandes difficultés. Lorsqu'on analyse le corps corné préparé comme

nous l'avons dit on trouve pour  $\text{ThO}:\text{Cl}:\text{H}^2\text{O}$  des rapports très variables et il y a d'autant moins de chlore que la calcination de la thorine a été plus forte. Ce sont donc incontestablement des mélanges comme les divers oxychlorures de M. Béchamp, et il s'agit avant tout de séparer les composés définis qu'ils renferment, ce qui revient à chercher le terme qui contient le maximum de chlore tout en présentant les caractères que nous venons d'assigner aux composés du métathorium.

Une observation intéressante va nous permettre de nous orienter. Lorsqu'on prépare plusieurs solutions de chlorures de métathorium avec des thorines calcinées à des températures de moins en moins élevées, on constate qu'il faut ajouter des quantités de plus en plus grandes d'acide chlorhydrique pour obtenir un précipité permanent, et l'analyse de ces précipités montre qu'ils renferment de plus en plus de chlore.

De nombreux essais nous ont montré que le maximum est atteint lorsque le précipité commence à se former par l'addition d'un volume de  $\text{ClH}$  concentré correspondant au quart du volume de la solution au moins. La précipitation dans ce cas n'est complète qu'en ajoutant encore autant d'acide. Il faut donc commencer par éliminer toutes les parties plus condensées et précipitables par une moindre quantité d'acide. Un corps ainsi préparé donne très régulièrement, comme nous l'avons constaté dans un grand nombre de préparations faites sur des thorines très différemment calcinées, le rapport  $\text{ThO}:\text{Cl} = 4:1$ . Nous avons trouvé anciennement <sup>(1)</sup>  $5:1$ , mais cela tient à ce que nous avons séché préalablement notre corps à  $110^\circ$  sans nous douter qu'il continuait à se polymériser à cette température et à perdre du chlore en même temps que de l'eau. Séché sur de la potasse, à poids constant, il renferme

---

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXI, 1898, p. 118.

de l'eau et le rapport  $\text{ThO}:\text{Cl}:\text{H}^2\text{O}$  se trouve être 4:1:0,5. Si nous considérons la molécule condensée  $(\text{ThO})^4$  comme bivalente et si nous admettons, de même que nous l'avons fait pour les composés condensés du fer, que le chlorure de métathorine renferme deux fois plus de chlore que n'en exige sa valence, les deux derniers atomes étant entrés dans la molécule avec élimination d'eau et formation d'un corps complexe du type de l'acide chloroplatinique, sa formule serait  $\text{Th}^{16}\text{O}^7(\text{OH})^{16}\text{Cl}^2_2\text{ClH}$ , ce qui exige

|              |       | Trouvé. |       |
|--------------|-------|---------|-------|
|              |       | I.      | II.   |
| 16(ThO)..... | 88,58 | 88,32   | 88,60 |
| 4(ClH).....  | 6,12  | 5,99    | 5,88  |

Si cette interprétation est exacte l'oxyde dont ce composé dérive doit être  $\text{Th}^{16}\text{O}^7(\text{OH})^{16}(\text{OH})^2 = (\text{ThO})^{16},9\text{H}^2\text{O}$ , ce qui correspond à  $\text{ThO},0,56\text{H}^2\text{O}$ . C'est en effet ce que l'on trouve quand on précipite la solution ou, plus simplement, qu'on traite le corps solide par un excès d'ammoniaque et qu'on sèche l'hydroxyde à poids constant sur de la potasse :

|                        |              | Trouvé.      |
|------------------------|--------------|--------------|
| 16ThO.....             | 92,87        | 92,79        |
| 9H <sup>2</sup> O..... | 7,13         | 7,21         |
|                        | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 |

Ces formules rendent compte des propriétés les plus importantes de ces composés et montrent que le mécanisme de leur formation est exactement le même que celui qu'on observe dans les composés condensés du fer auxquels nous avons réservé le nom de *métacomposés*, et les composés monomères du sesquioxyde de chrome :  $n$  étant la valence de l'oxyde,  $2n$  molécules d'acide monovalent se combinent avec élimination de  $n^{\text{mol}}$  d'eau, formant un corps complexe dans lequel  $n$  molécules d'acide

peuvent être saturées sans provoquer l'élimination de l'oxyde. On reconnaîtra en tout cas qu'elles sont plus rationnelles que les formules vraiment paradoxales  $m\text{ThO}$ ,  $n\text{ThCl}^2$ ,  $p\text{H}^2\text{O}$  proposées par M. Stevens pour des composés qui ont une réaction acide et ne sont pas précipitables par le nitrate d'argent.

Il est beaucoup plus difficile de fixer la composition du dernier terme de polymérisation qu'on puisse obtenir par calcination de l'hydroxyde de thorium. Nous avons recueilli autrefois la portion entièrement précipitable de la solution par  $\frac{1}{10}$  de son volume de  $\text{ClH}$  et l'analyse nous avait donné le rapport  $\text{ThO}:\text{Cl} = 12:1$ ; mais, outre que notre ancien dosage se rapportait à un corps qui avait été chauffé au rouge sombre, nous nous sommes aperçu depuis que ce rapport variait d'une préparation à l'autre, très peu il est vrai, plus cependant que ne le comportent les erreurs analytiques inévitables dans ces sortes de composés. Tout ce qu'on peut dire avec certitude, c'est qu'une thorine calcinée qui contient moins de 0,4 pour 100 d'eau après traitement par un acide ne se dissout plus entièrement dans l'eau; elle laisse un résidu plus ou moins considérable, anhydre et condensé au point de ne plus s'attaquer que par l'acide sulfurique bouillant. Or un oxyde ne renfermant que cette faible quantité d'eau, mis en contact avec l'acide chlorhydrique, non seulement s'y combine, mais prend aussi de l'eau, c'est-à-dire se dépolymérise plus ou moins, de sorte qu'il est impossible de juger, d'après l'analyse du chlorure, du degré de condensation de l'oxyde.

Nous avons dit que la solution du chlorure du métathorium se comportait comme la solution des corps de M. Béchamp; qu'elle perdait de l'acide chlorhydrique à travers les membranes dialysantes sans se coaguler. Lorsqu'on continue la dialyse, jusqu'à ce que le liquide extérieur ne donne plus la réaction du chlore, la solution évaporée,



à la température ordinaire, dépose un corps en tous comparable aux métachlorures de thorium, mais ètement insoluble dans l'eau. Il ressemble sous ce t aux degrés avancés de condensation des corps de champ. L'analyse montre que le rapport  $\text{ThO}:\text{Cl}$  y 00:0,35 ou  $288(\text{ThO}):4\text{Cl}$ , mais nous n'essaierons le traduire en formule, car avec ces énormes quan- e base à poids moléculaire élevé la moindre erreur dosage de chlore peut complètement changer le t. Nous remarquerons seulement que l'hydroxyde extrait de ce chlorure, en le traitant à froid par oniaque et en le séchant à poids constant sur de la e, est  $\text{ThO}, 0,33\text{H}^2\text{O}$ , alors que l'oxyde retiré du r terme était, comme nous l'avons vu,



de là qu'en se polymérisant en solution il perd de n même temps que du chlore, absolument comme it par l'action de la chaleur.

faits que nous venons de citer permettent d'établir alogie complète entre les composés du metaoxyde rium et les composés de ce que nous avons appelé *taoxydes de fer*, mais ne nous donnent pas le de déterminer le mécanisme par lequel se fait la isation comme M. Nicolardot a pu le faire pour le sé de M. Béchamp où il existe plusieurs termes pon- érifier une formule générale. Cette détermination ntant plus difficile que nous ne connaissons pas àçon précise la formule de l'hydroxyde de thorium it monomère. Théoriquement elle devrait être  $\text{H})^2$  et M. Clève l'a trouvée telle à  $100^\circ$ , sans donner seignements sur la façon dont il a préparé son yde. Or cette préparation est une opération fort e et présente des difficultés qui paraissent avoir é à plusieurs chimistes. C'est ainsi que M. Pissar-

jewsky, dans son travail sur la thermochimie de l'oxyde et du peroxyde de thorium, précipite simplement le sulfate par l'ammoniaque, ce qui entraîne plusieurs centièmes d'acide sulfurique qu'aucun lavage ne peut lui enlever. La précipitation du chlorure par l'ammoniaque donne un produit infiniment plus pur, mais le corps extrêmement volumineux ne peut être complètement lavé ni par décantation ni sur le filtre. Il faut après un lavage approximatif le dessécher à froid suffisamment pour pouvoir le pulvériser dans une atmosphère privée d'acide carbonique, qu'il absorbe assez facilement, et laver la poudre à froid. Toutes ces opérations doivent être faites à une température aussi basse que possible, pour éviter la condensation. Cette poudre, aussi fine que possible, est séchée sur la potasse à poids constant, ce qui exige plusieurs jours s'il s'agit de quelques grammes de matière. La calcination au blanc, nécessaire pour l'amener à poids constant, lui fait perdre 23,36 pour 100 d'eau ; il est donc  $\text{ThO}, 2,25\text{H}^2\text{O}$  (th. 23,47 pour 100). Chauffée à  $130^\circ$  jusqu'à poids fixe, elle perd 8,88 pour 100 d'eau et l'oxyde devient  $\text{ThO}, 1,4\text{H}^2\text{O}$  (perte 15,88, théorie 16,03), renfermant ainsi plus d'eau que ne l'exige l'hydroxyde normal et pourtant cet oxyde maintenu longtemps à  $130^\circ$  doit être plus ou moins condensé et par conséquent avoir perdu une certaine portion de son eau de constitution. Cette condensation est cependant sans nul doute d'une tout autre nature que celle qui donne le métaoxyde, car la thorine chauffée à  $130^\circ$  et même bien au delà se dissout quoique de plus en plus difficilement, même à froid, dans  $\text{ClH}$  ou  $\text{NO}^3\text{H}$ , donnant le chlorure ou le nitrate ordinaires.

Nous remarquerons, à ce propos, que c'est le phénomène inverse qui s'observe pour les bioxydes et les sesquioxides dont les hydrates paraissent avoir dans l'air sec moins d'eau que ne l'exige la théorie. Nous disons *pa-*

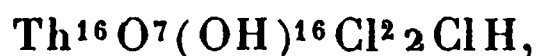
et, car les données à cet égard sont bien incer-

Dans la Chimie minérale ancienne, dont les erreurs continuent jusqu'à nos jours, l'hydroxyde était  $+ Aq$  et non pas  $M(OH)^m$ ,  $m$  étant l'atomicité du métallique. Pendant bien longtemps l'eau des ydes était considérée *hors formule* comme l'est *l'eau de cristallisation*; elle servait à dissoudre les corps préparés dans diverses conditions, non à leur constitution. La théorie atomique, qui domine dans la Chimie moderne, finit par s'introduire, par ses idées du moins, dans la Chimie minérale, et l'on vit se produire le phénomène inverse : la recherche à l'aide de formules théoriques. Lorsqu'on parcourt les ouvrages classiques (la dernière édition du *Gmelin* qui donne les chiffres des analyses, par exemple), on constate que la détermination de l'eau peut être classée en deux périodes distinctes. Dans la première, on s'efforçait de donner une quantité exacte dans des conditions données, sans chercher à varier ces conditions; dans la seconde, on modifiait le milieu ambiant, on se servait de l'atmosphère, de l'air sec, du vide sec, de l'étuve à températures les plus diverses jusqu'à  $100^{\circ}$  et au-dessus, pour fixer les circonstances dans lesquelles l'hydroxyde *normal* pouvait se produire. Si l'on ajoute à cela qu'on ne s'inquiétait guère de l'alcali ou de l'acide employés, suivant que la précipitation était faite par la potasse ou l'ammoniaque, qu'on s'inquiétait moins encore de la possibilité d'une condensation pouvant se produire à température élevée, on comprendra que la très grande majorité des données que nous possédons sur les ydes des métaux les mieux connus ne puissent être acceptées que comme des indications très générales. Elles nous montrent seulement que dans l'air sec les métaux seuls conservent quelquefois une quantité d'eau égale à celle exigée par leur formule théorique.

C'est là encore une propriété qui vient à l'appui de la bivalence du thorium.

Tout ce que nous avons dit sur le chlorure du métaoxyde de thorium s'applique aussi bien au nitrate; le métaoxyde se combine, en effet, directement à l'acide nitrique comme à l'acide chlorhydrique avec un grand dégagement de chaleur. On peut, du reste, transformer très simplement le chlorure en nitrate: il suffit de précipiter sa solution par l'acide nitrique, tout le chlore reste dans la liqueur. Le sulfate et, d'une manière générale, les combinaisons avec les acides plurivalents, sélénique, chromique, oxalique, sont tout à fait insolubles dans l'eau; l'acide fluorhydrique joue ici, comme dans beaucoup d'autres cas, du reste, le rôle d'un acide bivalent. Mais, pour obtenir le sulfate, il faut se garder de traiter le métaoxyde par l'acide sulfurique qui, même à froid, détruit la condensation et donne rapidement du sulfate de thorium normal; il faut précipiter la solution du chlorure ou du nitrate par de l'acide sulfurique extrêmement dilué ou, mieux encore, par un sulfate neutre, le sulfate d'ammoniaque par exemple. On a ainsi un composé dans lequel l'acide sulfurique remplace les  $4\text{Cl}$  ou le  $2\text{N}^2\text{O}^5$ , mais ce composé est instable en présence de l'eau, et, lorsque après des lavages prolongés la liqueur ne renferme plus d'acide sulfurique, il n'en reste plus qu'une quantité correspondant à  $2\text{Cl}$  ou  $\text{N}^2\text{O}^5$ . Nous retrouverons cette même dissociation dans les sulfates du métaoxyde cérosocérique.

C'est ainsi que le corps



dont nous avons donné plus haut l'analyse, traité par un léger excès de  $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$  rapidement lavé, séché sur plaque poreuse, puis sur de la potasse à poids constant, devient



(ThO : SO<sup>3</sup> : H<sup>2</sup>O calculé : 100 : 7,57 : 7,67; trouvé : 100 : 7,40 : 7,51). Lavé jusqu'à disparition de la réaction sulfurique et séché à poids constant, il est



(ThO : SO<sup>3</sup> : H<sup>2</sup>O), calculé : 100 : 3,78 : 6,81; trouvé : 100 : 4,05 : 7,10.

Il ressort de là très clairement, nous semble-t-il, que les composés du métaoxyde de thorium ne sont nullement des mélanges en proportions quelconques d'oxyde et de chlorure, ce qui nous ramènerait d'une façon bien inattendue à la Chimie de la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, mais des combinaisons parfaitement définies d'hydroxydes condensés et qu'elles sont soumises aux mêmes lois que toutes les combinaisons chimiques. Ce qui paraît variable, c'est le degré de condensation; mais, par analogie avec ce que nous avons vu pour les oxydes de fer, et avec ce que nous verrons plus loin pour les oxydes céroso-cériques, nous devons admettre qu'il n'existe, ici aussi, que deux termes fixes, tous les autres présentant leur mélange en proportions diverses.

En résumé, on peut dire que la thorine se distingue des monoxydes des autres terres rares, en ce que son polymère, une fois produit par l'action de la chaleur, demeure très stable au contact des acides en formant avec eux des combinaisons complexes. Il importe de remarquer, cependant, que ce n'est pas là une distinction absolue telle qu'on la constate entre deux réactions chimiques se manifestant par des équations incompatibles; il ne s'agit que de degrés de stabilité, fort variables dans les différentes terres. Si l'on traite, en effet, par une petite quantité d'un acide monovalent *très dilué*, un excès de quelques-unes de ces terres, et spécialement l'erbine, surtout après une forte calcination, on obtient une solution colloïdale fort analogue à celle de chlorure ou de

nitrate de métaoxyde de thorium, mais qui, au contact d'un acide plus concentré, se transforme immédiatement en sel neutre normal.

Beaucoup plus caractéristique est la différence des oxydes tels qu'on les obtient par l'action de l'eau oxygénée en liqueur acide. La thorine dans ses sels solubles quel que soit l'acide auquel elle est combinée, donne le peroxyde  $\text{Th}^4\text{O}_7$ ; l'oxyde de cérium en présence d'un acide faible, l'acide acétique par exemple, donne, comme nous le verrons, un peroxyde  $\text{Ce}^3\text{O}_5$ ; enfin, toutes les autres terres cériques ou yttriques ne se peroxydent qu'en milieu alcalin, donnant des oxydes  $\text{M}^2\text{O}_3$ . Il résulte que le mélange des terres renfermant la thorine, une fois calcinées, c'est-à-dire amenées à l'état de métaoxyde, peut plus être séparé puisqu'elles sont sous une forme où elles se ressemblent le plus par l'ensemble de leurs propriétés chimiques; qu'à l'état de composés salins neutres ne peut donner lieu qu'à des fractionnements sans contrôle chimique, que les peroxydes seuls sont suffisamment individualisés jusqu'ici pour servir de base à des procédés analytiques. Nous avons vu plus haut que, dans ces conditions, la séparation ne se faisait pas du premier coup. Cela tient à ce que les terres rares se combinent entre elles avec la plus grande facilité, donnant des oxydes mixtes assez stables pour former avec les acides des combinaisons parfaitement définies, dont nous étudierons quelques exemples dans la seconde Partie de ce Mémoire.



H. COPA

## CHES EXPÉRIMENTALES SUR

PAR M. H. CO

---

### AVANT-PRO

ris cent cinquante ans q  
r Brandt, son étude a fai  
res.

ette littérature considér  
ée à la description des  
extraction et la purificat  
ques, la détermination c  
1850, l'étude très com  
iacales ou cobaltamines.  
nt qu'il est permis de r  
le somme de documents  
iré dans ses sels de prot  
al magnésien, comme l  
able de la sienne.

, par ses composés ses  
stables que les précédent  
à l'aluminium, au chr  
et du nickel s'effacent con  
a stabilité de leurs con  
te que les uns subsist  
nt dans les conditions  
n'ont pas d'existence du  
s'est maintes fois demar  
origine naturelle du cob  
voisinage de leurs poids  
tre eux quelque intime  
blances secondaires, tell  
de coloration de leurs  
a toujours infirmé cette

précision croissante des travaux scientifiques, les analogies des deux métaux sont de plus en plus manifestes et n'en est que plus certain qu'ils ne doivent pas être confondus.

A ce genre de préoccupations se rattachent les travaux publiés en 1889 par Krüss et Schmidt et dont le retentissement fut bien disproportionné à la valeur expérimentale (1).

D'après Krüss et Schmidt, le cobalt et le nickel sont bien des métaux distincts, mais contenant l'un et l'autre quelques centièmes d'un élément inaperçu avant eux. Cet élément, dont ils avaient isolé l'oxyde, offrait à peu près les caractères d'un métal alcalino-terreux; sa présence devait remettre en question tous les travaux antérieurs sur les poids atomiques du cobalt et du nickel.

Après les déterminations récentes de Richards, Cush et Baxter (2), il est inutile de s'attarder aux détails de cette polémique rapidement oubliée. Les valeurs obtenues par ces derniers savants s'appuient sur la composition des bromures anhydres, analysés par réduction dans l'hydrogène ou par précipitation à l'état de bromure d'argent. La concordance parfaite des nombres obtenus par ces deux méthodes différentes, autant et plus encore que les soins minutieux apportés à la purification des produits, neissent aucun doute sur la conclusion : le cobalt et le nickel possèdent des poids atomiques voisins, mais diffèrent de 59 pour l'un, 58,7 pour l'autre.

Ce sont des éléments complètement distincts, au lieu de nos idées actuelles, et, si l'on parvient jamais à rattacher l'un à l'autre, c'est que notre notion des éléments simples aura subi un changement radical.

La question des analogies du cobalt et du nickel

(1) KRÜSS et SCHMIDT, *Bericht.*, t. XXII, 1889, p. 11 et 2026.

(2) RICHARDS et BAXTER, *Chem. N.*, t. LXXXI, 1900, p. 112 et 139; RICHARDS et CUSHMAN, *Chem. N.*, t. LXXIX, 1899, p. 162 et 185.



est épuisée. Le cobalt métallique, difficile à  
 faire plus difficile à fondre, nous est beaucoup  
 plus que ses combinaisons. Ses *constantes* phy-  
 siquement déterminées sur des échantillons  
 sont particulièrement incertaines.

J'ai repris la mesure des plus importantes  
 constantes, en opérant sur un métal soigneusement  
 pur, bien que le nickel soit mieux connu que  
 le cobalt en raison de ses applications, j'ai tenu à étu-  
 dier en même temps les deux métaux, afin de vérifier si  
 la différence est aussi étroite au point de vue physique  
 qu'au point de vue chimique.

Il y a un point de l'histoire du cobalt qui mé-  
 rite un examen : c'est le chapitre des sels de  
 cobalt. En étudiant à nouveau ces combinaisons,  
 préciser les relations qui existent entre le  
 cobalt et ses sesquioxides, et, sous ce rapport,  
 les complexes m'ont donné une base de com-  
 paraison particulièrement intéressante.

Les recherches ont porté sur deux objets  
 le cobalt et le nickel métalliques, sels de sesqui-  
 cobalt.

Le sujet sera divisé en trois parties :

1. Les composés du cobalt et du nickel :

a. Qualitative.

b. Quantitative.

c. Recherches sur le cobalt et le nickel métalliques :

1. Purification du cobalt pur.

2. Purification du nickel pur.

3. Mélanges du cobalt et du nickel.

4. Propriétés physiques du cobalt et du nickel. Leur  
 conductivité.

5. Recherches sur les sels de sesquioxyde de cobalt :  
 chlorures, nitrates, sulfates, sélénates.

6. Complexes. Cobaltcarbonates, cobaltiacétates,  
 cobaltcyanures.

Au début de l'année 1905, j'ai publié, dans la *Chimie minérale* de M. Moissan, une étude descriptive et critique du cobalt, du nickel et de leurs composés. Aussi, je crois pouvoir m'en tenir, dans la suite, aux détails bibliographiques indispensables d'insister avant tout sur les faits qui me sont connus ou que j'ai vérifiés.

Mais je tiens, avant d'aller plus loin, à rendre l'hommage de ma reconnaissance aux Maîtres qui ont accordé leur appui au cours de ces recherches.

A M. le professeur Moissan, auprès de qui j'ai commencé de faire mes débuts dans la carrière chimique et qui fut l'inspirateur de ce travail et qui voulut bien me le développer avec une grande bienveillance.

A M. le professeur Hanriot, auquel je suis redevable de plusieurs années de relations incessantes et pour lesquelles il a exercé sur mes progrès scientifiques une influence décisive.

A M. Lauth, Directeur de l'École de Pharmacie et de Chimie, pour l'extrême obligeance avec laquelle il a facilité l'exécution de mes travaux.

---

## PREMIÈRE PARTIE.

### Analyse des composés du cobalt et du nickel.

La chimie du cobalt est ancienne et très développée. Si l'on y découvre quelques faits nouveaux, il faut préciser ce que le problème a perdu en étant ainsi que la partie analytique de mes recherches est très développée.

## CHAPITRE I.

### ANALYSE QUALITATIVE.

Le cobalt et ses composés, tels que les sels, les alliages, ne sont jamais purs.

Dans le métal en cubes on trouve du fer

du silicium, du carbone, parfois du soufre et de l'arsenic. Le chlorure cristallisé, plus pur, contient néanmoins du nickel, avec un peu de fer, des traces de chaux, de cuivre et enfin de l'étain, provenant sans doute de traitements antérieurs dans des vases étamés.

La plupart des impuretés précédentes sont reconnues sans difficulté par la méthode générale d'analyse. Cependant, pour en retrouver des traces et suivre les progrès d'une purification, il faut recourir à des procédés particuliers. Ceux que je vais indiquer sont tous capables de déceler, dans 1<sup>r</sup> de cobalt, 1<sup>m</sup> de métal étranger et, pour quelques-uns, la précision est supérieure encore.

*Zinc et manganèse.* — Le zinc et le manganèse sont des impuretés assez rares, mais qui passent facilement inaperçues. Pour les rechercher, on ajoute à la solution des chlorures une liqueur fraîche de cyanure de potassium, jusqu'à redissolution complète du précipité, puis un excès de soude caustique et quelques gouttes de sulfure de sodium. Les cyanures de cobalt et nickel restent dissous et inaltérés; les cyanures de zinc et de manganèse sont convertis en sulfures et précipitent.

*Fer.* — Les moindres traces de fer précipitent par addition aux chlorures métalliques de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque, puis digestion à chaud. On peut aussi verser, dans la solution faiblement acide, quelques gouttes de sulfocyanure de potassium et comparer la teinte orangée du liquide avec sa coloration primitive, mais le premier procédé est plus net et pas beaucoup moins sensible.

RECHERCHES DE TRACES DE NICKEL DANS LE COBALT. — Le nickel est l'impureté la plus abondante et la plus tenace qu'on puisse rencontrer dans le cobalt. Or, pour retrouver des traces de nickel dans un grand excès de cobalt, il n'existe aucun procédé qui soit d'une efficacité certaine et j'ai dû reprendre de très près l'examen de cette question.

M. Sørensen, dans ses *Etudes critiques de prévisions minérales* (<sup>2 bis</sup>), a traité le même sujet comme soire de la purification du cobalt et préconisé deux procédés pour rechercher le nickel. L'un, dû à Plattner (se base sur la différence de réductibilité des oxy lorsqu'on fond, dans un creuset de charbon, un mélange de borax et d'oxydes de nickel et de cobalt, le premier métal réduit est le nickel. On isole le grain métallique et, pour éliminer le cobalt entraîné, on l'épuise par oxydation avec du borax, jusqu'à ce que la teinte bleue du verre de cobalt ait cédé la place à la perle améthyste du nickel. Mais pour réussir cette réaction, d'ailleurs simple, il faut en avoir acquis une telle habitude qu'il est tout permis, dans les cas négatifs, de conserver des doutes sur l'absence du nickel.

Le second procédé, employé depuis Liebig (<sup>3</sup>), est basé sur l'emploi des cyanures alcalins; il est très simple, mais je vais indiquer pourquoi je ne l'ai pas considéré comme définitif.

*Recherche du nickel par les cyanures alcalins.*  
Le cyanure de potassium a la propriété de précipiter les sels de cobalt et de nickel, puis de redissoudre le précipité à l'état de cyanure double, facilement oxydable par l'oxygène, le chlore, le brome ou les hypochlorites dans une liqueur alcaline. Il se forme un cobalticyanure et, parallèlement, un nickelicyanure alcalins, de stabilité différentes. En faisant bouillir la liqueur, le sel de cobalt se détruit avec précipitation d'hydrate de peroxyde de cobalt, le sel de nickel reste en solution.

La meilleure manière d'exécuter cette réaction capricieuse a été donnée par M. Sørensen (<sup>2 bis</sup>), qui ajoute à la solution des chlorures la quantité de cy

(<sup>2 bis</sup>) SØRENSEN, *Zeit. anorg. Chem.*, t. V, 1894, p. 354.

(<sup>2 ter</sup>) PLATTNER, *Journ. prakt. Chem.*, t. XVI, 1839, p. 468.

(<sup>3</sup>) LIEBIG, *Ann. Liebig*, t. LXXXVII, 1853, p. 128.

*Ann. de Chim. et de Phys.*, 8<sup>e</sup> série, t. VI. (Décembre 1905.)

otassium strictement né  
pité; après ébullition,  
grand excès d'hypochlor  
er le tout au bain-marie  
pose, est contenue, ave  
ine proportion de cob  
lète de nickel, on cons  
roxyde de cobalt.

ne, ni la présence ni l'  
ifs et, si la méthode est  
s de nickel dans un gra  
pas, à elle seule, pour  
*cherche du nickel par  
ique.* — M. Pinerua  
er le nickel et le cobalt  
e sur leurs chlorures, en  
une solution concent  
ionnée de son volume d'é  
à saturation, les deux  
lent bientôt en un seul  
inaison de cobalt non  
e sont assurément des p  
chlorure de nickel, tra  
drate simplement; il p  
fre, jaune et cristallin, c  
d'amiante.

même réactif avait pern  
itativement le fer de  
présent, la séparation  
avens (<sup>5 bis</sup>) a constaté l'  
cipité de chlorure de ni  
outre, ce procédé est  
le. Mais, lorsque la quan

---

PINERUA, *Comptes rendus*, t.  
LANRIOT, *Bull. Soc. chim*, t.  
HAVENS, *Amer. Journ. Sc.*,

pas inférieure à quelques milligrammes, c'est assurément la plus nette de toutes les méthodes chimiques.

*Recherche du nickel par l'oxyde de carbone.* — On sait que l'oxyde de carbone a la propriété de se combiner au nickel vers  $50^{\circ}$ - $60^{\circ}$  et de l'entraîner à l'état d'une combinaison volatile, le nickel-carbonyle. Le fer est difficilement volatilisé, le cobalt ne l'est pas du tout. Une observation de MM. Mond, Langer et Quincke, les auteurs de cette découverte, me semblait donner la solution complète du problème analytique que je m'étais posé : « En essayant, disent-ils dans leur Mémoire <sup>(6)</sup>, un cobalt métallique soigneusement purifié, nous obtînmes au début, dans la flamme du Bunsen, une coloration qui disparut ensuite. Il nous semble possible d'extraire ainsi complètement le nickel du cobalt par l'oxyde de carbone. » Mes expériences ne confirment pas cette prévision.

J'ai reconnu d'abord que l'hydrate précipité, puis réduit par l'hydrogène, donnait, mieux que l'oxalate et surtout mieux que l'oxyde calciné du nitrate, un métal propre à la volatilisation. Les deux métaux, mélangés en liqueurs titrées, sont précipités par la potasse ; les hydrates, recueillis sur amiante, sont réduits à  $375^{\circ}$ - $380^{\circ}$  par l'hydrogène, puis refroidis dans le même gaz jusqu'à  $55^{\circ}$ - $60^{\circ}$ . Je fais alors passer l'oxyde de carbone et je chauffe vers  $400^{\circ}$  le tube capillaire où doit s'opérer la décomposition du carbonyle et le dépôt du nickel.

L'hydrogène était purifié, dans ces expériences, comme dans toutes celles que je décrirai désormais, par barbotage dans le permanganate de potassium acide, puis dans le permanganate alcalin, passage sur une colonne de cuivre chauffée au rouge, enfin, dessiccation sur la ponce sulfurique.

L'oxyde de carbone, produit par réaction de l'acide

---

(<sup>6</sup>) MOND, LANGER et QUINCKE, *Journ. Chem. Soc.*, t. LVII, 1890, p. 749.

sulfurique sur le formiate de soude, était débarrassé d'oxygène par le cuivre au rouge, puis séché comme l'hydrogène. Voici, sans parler des expériences préliminaires et des modifications inévitables de dispositifs, les résultats que j'ai obtenus :

|                                                     |                                                                       |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 1 <sup>me</sup> Ni pur . . . . .                    | Bel anneau métallique<br>de 6 <sup>cm</sup> à 7 <sup>cm</sup> de long |
| 1 <sup>me</sup> Ni, 0 <sup>6</sup> , 1 Co . . . . . | Anneau grisâtre et transparent de 1 <sup>cm</sup> de long             |
| 1 <sup>me</sup> Ni, 1 <sup>8</sup> Co . . . . .     | Tache grise insignifiante                                             |

Ainsi, une même quantité de nickel sera d'autant plus difficile à déceler que la proportion de cobalt sera plus grande; elle pourra même échapper complètement. J'ajoute que la diffusion du métal dans un support inerte, tel que l'alumine ou la pierre ponce, n'a pas amélioré la volatilisation.

En somme, l'efficacité de la méthode est hors de proportion avec les difficultés de son exécution.

*Recherche du nickel par la photographie spectrale.*

— La photographie spectrale est un procédé minutieux, sans doute, mais qui permet de retrouver avec beaucoup de précision de faibles traces de nickel dans le cobalt. Le spectre du nickel est beaucoup moins riche que celui du cobalt, mais il présente six ou huit raies assez bien placées pour qu'on les distingue facilement sur une épreuve photographique, même dans un mélange des deux sels.

J'ai remonté, pour mes expériences, le spectrographe du regretté Demarçay, que M. Curie, son possesseur actuel, a bien voulu mettre à ma disposition. L'appareil est composé d'un prisme unique de flint, d'un collimateur et d'une lunette astronomique, dont les foyers ont une longueur de 50<sup>cm</sup>. La lunette porte un tirage et un châssis oscillant pour superposer exactement la plaque sensible au plan du spectre. Une étincelle, éclatant à la surface de la dissolution entre des pôles de platine, constitue le

foyer; elle provient de la rupture du circuit sec d'une bobine à gros fil, dont le circuit primaire est sur trois accumulateurs en tension (<sup>7</sup>). La durée est de 4 à 5 minutes. Enfin, la lecture des clichés sous un microscope à faible grossissement (9 diam) dont la platine est mue par une vis micrométrique, les fortes raies du platine et de l'air, communes à tous les clichés, facilitent le repérage.

Pour ne pas masquer le nickel sous la surabondance du cobalt, j'ai fait subir à mes échantillons un enrichissement préalable, en opérant sur le précipité formé par l'hypochlorite de soude dans le mélange des chlorures additionné de cyanure de potassium. Le précipité est lavé, redissous dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique faible et la dissolution est prête à l'examen spectral.

Plusieurs clichés témoins ayant été préparés, avec l'acide chlorhydrique pur étendu, avec du chlorure de cobalt exempt de nickel, avec du chlorure de nickel exempt de cobalt, dilués au  $\frac{1}{1000}$  et au  $\frac{1}{2000}$ , j'ai pu reconnaître sans ambiguïté, dans un mélange synthétique, 5 de nickel pour 1 de cobalt, soit  $\frac{5}{10000}$ .

Il résulte de tout ce qui précède que la photographie du spectre d'étincelles est le moyen le plus sûr et le plus précis de reconnaître des traces de nickel dans du cobalt.

L'éther saturé de gaz chlorhydrique est un moyen simple et rapide, mais beaucoup moins sensible.

L'oxydation des cyanures est un excellent procédé de séparation, en nickel, mais un indice qualitatif incertain.

Quant à la volatilisation par l'oxyde de carbone, elle est considérée comme inapplicable à beaucoup de points.

RECHERCHES DE TRACES DE COBALT DANS LE NICKEL.  
Le chlorure de nickel commercial renferme comme les chlorures ordinaires : du fer (0,2 pour 100), du

---

(<sup>7</sup>) DEMARÇAY, *Spectres électriques*. Paris, Gauthier-Villars,



(1 pour 100), des traces de cuivre, d'alcalino-terreux.

Sauf le cobalt, les métaux accessibles par les procédés indiqués au début de

Mais le cobalt lui-même, contrairement à ce qu'on en a dit, n'est pas décelé par une réaction avec une perle du borax ou de la coloration bleue du cobalt est masquée par la teinte brune du verre de nickel. On obtient un très bon résultat en examinant à l'éclairage, enrichi, formé par le nitroso- $\beta$ -naphthol des chlorures.

Les travaux d'Ilinski et von Knorre ont eu pour effet, que le nitroso- $\beta$ -naphthol  $C^{10}H^8O$  dans l'acide acétique, déplace les métaux et forme des combinaisons de constitution très différentes. Avec le nickel, il se fait un écarlate  $(C^{10}H^8OAzO)_2Ni$ , soluble dans l'acide chlorhydrique; avec le cobalt, on obtient un précipité écarlate, insoluble dans l'acide chlorhydrique; les auteurs attribuent la formule  $(C^{10}H^8OAzO)_2Co$  à ce précipité, qu'ils nomment *cobaltinitrosonaphtholate*. Ce sel est soluble dans l'acide chlorhydrique; on l'appelle, d'après son avis, un cobaltinitrosonaphtholate de potassium.

Quoi qu'il en soit, Ilinski et von Knorre ont profité de la différence de solubilité de ces deux composés dans l'acide chlorhydrique pour séparer le cobalt du nickel. La réaction doit être exécutée de la façon suivante: on dissout dans la solution des deux chlorures, exempte de tout autre sel minéral autre que l'acide chlorhydrique, un excès de nitroso- $\beta$ -naphthol, dissous dans l'acide acétique à 50 pour 100. Après addition de l'acide chlorhydrique, on laisse digérer à froid pendant 24 heures; le cobalt précipite, entraînant du nickel. Le précipité de cobalt du second métal est surabondante.

---

(\*) ILINSKI et VON KNORRE, *Bericht. deut. G.*

e le précipité, on le re  
et l'on renouvelle l'op  
ure à la présence du col  
mer le second précipité  
leue de sel de phosphor  
que j'ai pu reconnaître  
de nickel, soit  $\frac{5}{10000}$ .

## CHAPITRE II.

### ANALYSE QUANTITATIVE

du cobalt dans ses co  
à l'état de sulfate ou pa  
présence d'oxalate d'a  
qui ne comportent aucu  
ans les traités.

difficile de séparer quan  
blème inévitable dans d  
rien que cette question  
de Mémoires, j'ai dû l  
réactifs qui m'ont paru  
naphthol et le nitrite de p  
PAR LE NITROSO- $\beta$ -NAP  
de décrire le mode c  
résente, au point de v  
le volume considérabl  
difficulté de calciner sans  
plosive.

• défaut est inévitable,  
cond en calcinant bru  
tine, le précipité hum  
corps brûle sans fuser (  
as cependant, comme l'  
produit de la calcinatio

salin  $\text{Co}^3\text{O}^4$  et le peser tel quel. Rose <sup>(10)</sup> et Rammelsberg <sup>(11)</sup> ont reconnu, et j'ai vérifié moi-même, que les oxydes de cobalt calcinés ont une composition variable et renferment moins d'oxygène que n'en comporte la formule  $\text{Co}^3\text{O}^4$ .

L'oxyde doit être redissous dans l'acide chlorhydrique, converti en sulfate, enfin électrolysé en présence d'oxalate d'ammoniaque. Les résultats sont assez satisfaisants :

|          | Théorie. | Trouvé. |        |
|----------|----------|---------|--------|
|          |          | I.      | II.    |
| Co ..... | 0,188    | 0,1899  | 0,1901 |
| Ni.....  | 0,200    | »       | »      |

Même ainsi modifiée, la méthode au nitroso-naphtol est inférieure à la suivante en exactitude et en commodité.

SÉPARATION PAR L'AZOTITE DE POTASSIUM <sup>(12)</sup>. — L'azotite de potassium précipite dans les solutions acétiques de chlorure de cobalt un sel jaune cristallin, découvert par W. Fischer en 1847 <sup>(12 bis)</sup>. C'est un azotite cobalticopotassique, désigné plus souvent aujourd'hui sous le nom de *cobaltinitrite de potassium*. Obtenu dans les conditions précédentes, le précipité renferme plusieurs sels, dont le plus abondant répond à la formule  $\text{Co}^2(\text{AzO}^2)^{12}\text{K}^6, 2\text{H}^2\text{O}$  appartenant au type le plus stable des sels complexes de sesquioxyde de cobalt.

Le nickel n'est pas précipité par le nitrite de potassium, à moins qu'il n'existe dans le liquide du plomb ou des métaux alcalino-terreux ; il se fait, en ce cas, des nitrites triples insolubles de nickel, potassium et plomb ou alcalino-terreux <sup>(13)</sup>. L'élimination préalable de ces métaux est donc indispensable.

<sup>(10)</sup> ROSE, *Ann. Pogg.*, t. LXXXIV, 1851, p. 547.

<sup>(11)</sup> RAMMELSBURG, *Ann. Pogg.*, t. LXXVIII, 1849, p. 93.

<sup>(12)</sup> W. FISCHER, *Ann. Pogg.*, t. LXXII, 1847, p. 477; t. LXXIV, 1848, p. 115.

<sup>(12 bis)</sup> COPAUX, *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXIX, 1903, p. 301.

<sup>(13)</sup> BAUBIGNY, *Ann. de Ch. et de Ph.*, 6<sup>e</sup> série, t. XVII, 1889, p. 103.

La technique du procédé à l'azotite, telle qu'elle est décrite dans tous les traités d'analyse, a été établie par Gauhe en 1868 et consiste à verser dans le sel de cobalt un excès d'azotite, puis de l'acide acétique <sup>(14)</sup>. Il faut 2 ou 3 jours pour achever un dosage et, les conditions indiquées n'étant pas suffisamment explicites, il est quelquefois impossible de le mener à bien.

En effet, le cobaltinitrite de potassium, comme tous les sels instables, ne peut exister qu'en présence d'un excès des produits de sa dissociation.

Or, l'acide nitreux est un de ceux-là; il est aussi nécessaire à la stabilité du cobaltinitrite que l'azotite de potassium, dont on exagère ordinairement la dose.

La modification que je propose consiste à substituer l'acide azotique à l'acide acétique, et à l'employer en proportion telle que la moitié environ du nitrite ajouté soit franchement décomposée par l'acide nitrique. Ainsi, le liquide contiendra en même temps le nitrite de potassium et l'acide nitreux nécessaires, mais sans acide azotique libre, qui détruirait le cobaltinitrite: la précipitation est alors complète en 12 heures.

*Réactif.* — 1° Azotite de potassium à 40 pour 100, légèrement acidifié par l'acide azotique; 2° solution précédente diluée au quart.

*Précipitation.* — La solution des chlorures ou des nitrates de cobalt et de nickel, exempte de métaux lourds, de fer et de métaux alcalino-terreux, est amenée à une concentration de 1 à 5 pour 100 en cobalt et placée dans une fiole conique. On ajoute 1<sup>cm³</sup> d'acide nitrique à 40° B. puis 15<sup>cm³</sup> d'azotite à 40 pour 100; il se fait immédiatement, avec effervescence, un précipité jaune orangé de cobaltinitrite.

Quand la liqueur est parfaitement éclaircie, on jette le

---

(14) GAUHE, *Zeit. anal. Chem.*, t. IV, 1865, p. 53 et 188; t. V, 1866, p. 74.

cipité sur un petit filtre, p  
 zotite à 40 pour 100 qu'on j  
 '5 d'acide nitrique. Après 1  
 2 est joint au premier; on la  
 nitrite à 10 pour 100.

Une troisième précipitation e  
 doit être faite que si les eau  
 ration.

*Dissolution et électrolyse.* -  
 t avec son filtre dans la fiole  
 1, puis dissous dans l'acide si  
 Les eaux filtrées sont neut  
 mmoniaque, additionnées de  
 que, enfin électrolysées.

Voici les résultats obtenus su

|          | Co.    | Ni.   | C   |
|----------|--------|-------|-----|
| orie.... | 0,1880 | 0,200 | 0,0 |
| uvé....  | 0,1878 | »     | 0,0 |

Ainsi, l'exactitude de la séj  
 proportions respectives des  
 rs, par la suite, adopté cett  
 salt en présence de nickel.

#### *Analyse du cobalt*

J'aurai plusieurs fois l'occasio  
 adiquer le degré de pureté de  
 de nickel métalliques.

Je les ai toujours analysés  
 leur concentrée de chlorure  
 is un courant lent d'acide ca  
 Ce réactif, employé depuis l  
 tes, réagit sur le fer, le cob  
 tous les métaux plus élect  
 es convertit en chlorures, ex  
 chlorure cuproso-potassique

# RECHERCHES SUR LE COBALT ET LE NICKEL.

Les métalloïdes restent dans le résidu, les uns à libre, comme le carbone, les autres, unis au métal, et le soufre et le phosphore <sup>(15)</sup>. On recueille le tout sur filtre d'amianté et l'on en détermine, par des procédés connus, les divers éléments.

Voici, par exemple, l'analyse d'un cobalt commun en cubes :

|         |       |
|---------|-------|
| CO..... | 95,6  |
| Ni..... | 2     |
| Fe..... | 1     |
| C.....  | 0,3   |
| Si..... | 0,5   |
| O.....  | 0,3   |
|         | <hr/> |
|         | 99,7  |

Pour mes métaux purifiés, les impuretés étaient si minimes que j'ai trouvé avantage à peser simplement total sur un filtre taré.

## *Analyse d'une asbolane.*

Il n'existe pour ainsi dire aucun Mémoire traitant spécialement de l'analyse des minerais de cobalt et je tiendrai ces préliminaires analytiques par la description de l'analyse d'une asbolane de Nouvelle-Calédonie.

L'asbolane, source à peu près unique du cobalt aujourd'hui exploité, est essentiellement un manganite protoxydes de baryum, cobalt et nickel. Elle ne renferme pas d'arsenic, pas de métaux lourds, rarement des acides phosphorique, sulfurique ou carbonique, mais elle est toujours mélangée d'hématite et d'alumine. L'échantillon que j'ai examiné contenait, outre les éléments indiqués tout à l'heure, du calcium, du lithium, du potassium et du sodium.

---

(15) CARNOT et GOUTAL, *Comptes rendus*, t. CXXV, 1897, p. 1 et 213.

. di  
du t  
e n  
td'  
ag  
sim  
ra  
len  
e co  
ar  
e, p  
le u  
*ulu*  
ipit  
me  
ce e  
que  
ible  
iqu  
. E  
fer  
ox  
fer  
oar  
*et*  
. tra  
70°,  
le e  
s de  
oba  
i de  
res  
*nès*  
re l

---

ARD

SUR LE COBALTE

a. Le sulfure d'hydrogène, e

. — L'eau, se par calcina

is un tube ta

mesuré par

c l'hyposulfit

un mélange

im.

nt avec de l

llon précipit

petite quant

l'état d'oxyd

x.

. — Les c

rai sont des

ris par une

e de fer. est s

r l'hydrogèn

er le dosage

.....

.....

.....

.....

.....

alcalino-terre

.....

.....

romite.....

\_\_\_\_\_



## DEUXIÈME

### Recherches sur le cobalt

La plupart des données actuelles du cobalt métallique auxquelles se rapportent à des données chimiques inconnues et d'état particulier à des mousses métalliques.

Ainsi, les valeurs attribuées à  $\rho$ , 9,5; le point de fusion est la conductibilité électrique, mercure, se rapporte à un  $n$  dureté est inconnue.

Je m'empresse néanmoins mesures de chaleurs spécifiques sur du cobalt soigneusement même, le coefficient de dilatation M. Tutton sur les échantillons plus grande confiance (<sup>18</sup>).

Il n'en est pas moins vrai travail d'ensemble sur les propriétés. C'est ce travail que j'ai entrepris du cobalt pur, puis en mesurant analysé les propriétés les plus importantes : densité, dureté, fusibilité, résistivité électrique, charge.

Je reconnais à cette méthode qu'il est impossible à un même d'exécuter des mesures aussi d'un spécialiste. Le progrès des propriétés physiques des métaux accompli dans l'ordre inverse.

---

(<sup>17</sup>) TILDEN, *Proc. Roy. Soc.*, t. 11, p. 220.

(<sup>18</sup>) TUTTON, *Proc. Roy. Soc.*, t. 11.

mulé dans l'histoire d'un métal les données obtenues par divers physiciens, dont toute l'habileté expérimentale peut être compromise par la variété et la pureté incertaine de leurs échantillons.

Je tiens la première méthode pour plus satisfaisante au point de vue chimique, parce qu'elle donne des résultats plus homogènes.

Bien que nos connaissances sur le nickel soient beaucoup mieux établies, grâce aux applications de ce métal, j'ai tenu en outre à comparer, sur des données personnelles, obtenues dans les mêmes conditions opératoires, deux éléments aussi voisins.

Je passerai donc en revue la préparation du cobalt pur, celle du nickel pur, la fusion de ces métaux, la détermination de leurs propriétés physiques et enfin leur comparaison.

## CHAPITRE I.

### PRÉPARATION DU COBALT PUR.

Les travaux entrepris pour la détermination du poids atomique ayant doté la chimie du cobalt de méthodes de purification très satisfaisantes, il m'a paru inutile et incertain d'en chercher de meilleures.

Mon but, en effet, n'était pas d'obtenir des sels de cobalt encore plus purs que ceux de mes prédécesseurs, mais bien de préparer quelques centaines de grammes d'un *métal* aussi pur que possible.

Or, dès qu'on traite des quantités importantes de matière, il faut compter avec le rendement final et la simplicité des manipulations. C'est pourquoi, tout en adoptant des procédés connus, j'en ai modifié l'exécution dans le sens qui m'était favorable et j'ai adopté, en définitive, la méthode suivante, dont le choix sera justifié par le détail de sa description.

Le chlorure de cobalt commercial est transformé en chlorure purpuréocobaltique, puis en oxalate cobalteux



potassium; on verse un excès de nitrite de potassium, puis on ajoute une quantité mesurée d'acide nitrique ou bien on fait passer dans le liquide un courant d'anhydride azoteux.

Ce dernier procédé, dû à MM. Rosenheim et Koppel, donne un cobaltinitrite saturé, d'un jaune très pur <sup>(19)</sup>.

Le sel, déposé au sein d'une eau mère très riche en réactifs, entraîne facilement des impuretés; il est bon de le redissoudre dans l'acide nitrique, pour le précipiter de nouveau. Il faut enfin en extraire le cobalt et, pour cela, le mieux est de le dissoudre dans l'acide sulfurique, de précipiter par l'oxalate d'ammoniaque et de calciner l'oxalate cobalteux dans une atmosphère d'hydrogène, ainsi que je l'indiquerai tout à l'heure. Si le métal retient encore de l'alcali, il en sera débarrassé par lavage.

En somme, le procédé comporte des opérations assez longues, mais l'exécution en est simple et le rendement presque théorique.

*Purification par l'éther saturé de gaz chlorhydrique.* — J'ai également utilisé comme méthode de purification la réaction analytique de Pinerua <sup>(4)</sup>. Voici un exemple de son application.

500<sup>g</sup> de chlorure de cobalt cristallisé, débarrassé de métaux lourds, sont dissous à 15° dans 800<sup>g</sup> d'acide chlorhydrique. On verse peu à peu le liquide dans 3<sup>l</sup> d'éther saturé de gaz chlorhydrique et l'on sature à nouveau le mélange. La liqueur est débarrassée de chlorure de nickel par filtration sur amiante, puis d'éther par distillation, enfin évaporée à sec; il reste du chlorure de cobalt <sup>(a)</sup>.

Tout le fer de la matière et des réactifs accompagne le cobalt; il vaut donc mieux attendre la fin de l'opération

<sup>(19)</sup> ROSENHEIM et KOPPEL, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XVII, 1898, p. 35.

<sup>(4)</sup> Je tiens à adresser ici à mon collègue et ami M. Malherbe des remerciements tout particuliers pour l'assistance qu'il m'a prêtée dans cette opération.

pour éliminer le fer, dans la solution neutre, par ébullition avec du carbonate de cobalt.

Le procédé est délicat dans son exécution, mais il offre le précédent l'avantage d'éviter l'introduction des sels, dont l'élimination est si gênante.

*Purification à l'état de chlorure chloropentamine-violetique.* — Le chlorure chloropentamine ou purpuréovioletique,  $[\text{Cl Co}(\text{AzH}^2)^5]\text{Cl}^2$ , s'obtient en sursaturant l'acide chlorhydrique les solutions ammoniacales de cobalt, oxydées à l'air. C'est un sel cristallin, rouge violet, légèrement dissocié par l'eau, complètement insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans les solutions de chlorure d'ammonium.

Sa constitution particulière qui n'a pas d'analogue parmi les métaux voisins du cobalt, son insolubilité dans l'acide chlorhydrique, son état physique favorable aux filtrations et aux lavages, enfin la facilité de sa transformation en cobalt, l'ont fait adopter par la plupart des auteurs qui ont eu besoin de la purification ou de la détermination du poids atomique du cobalt.

Par contre, le rendement n'est jamais théorique et j'ai vu en outre qu'il est d'autant plus faible que la dilution des réactifs est plus grande.

De même que le cobaltinitrite de potassium, le chlorure purpuréovioletique est, en effet, dissociable, et se forme d'autant mieux que les eaux mères sont plus riches en produits de sa dissociation. Le rendement de la préparation est donc fonction, non pas de la quantité absolue des réactifs employés, mais bien de leur concentration.

*MODE OPÉRATOIRE.* — On dissout à chaud, dans le moins possible, 4 parties de chlorure de cobalt cristallisé, on filtre et l'on reçoit dans 8 parties d'ammoniaque concentrée, tenant en dissolution 1 partie de chlorure d'ammonium. Le précipité qui se forme d'abord ayant paru dans l'excès d'ammoniaque, on dirige, pendant quelques heures, un courant d'air dans le liquide, qui

s'échauffe fortement. On l'abandonne ensuite pendant 2 ou 3 jours dans des flacons ouverts et, quand la tache a passé du brun au rouge vif, la liqueur renferme en majeure partie du chlorure roséo-cobaltique.

En sursaturant par l'acide chlorhydrique, il se dépose un abondant précipité microcristallin pourpre que l'on essore à la trompe et qu'on lave à l'eau chlorhydrique.

Ce premier précipité n'est pas pur; il retient notamment du nickel, décelable au spectrographe, et doit être à nouveau traité. M. Sørensen conseille de le redissoudre dans l'ammoniaque chaude à 2 pour 100, puis de le précipiter par l'acide chlorhydrique <sup>(18 bis)</sup>. C'est un procédé inapplicable en grand, le chlorure pourpre étant très soluble dans l'ammoniaque étendue.

Je trouve préférable de calciner le sel à 250° pour le convertir en chlorures solubles :



Le produit de la calcination, redissous dans l'eau oxygéné et précipité comme la première fois.

C'est ainsi que j'ai traité 4<sup>kg</sup> de chlorure de cobalt commercial, avec un rendement en cobalt de 90 pour 100 pour la première précipitation et de 75 pour 100 pour la seconde.

Le chlorure de seconde précipitation, examiné au spectrographe, renfermait quelques dix-millièmes de nickel, apprécié d'après l'intensité de ses raies caractéristiques.

Pour mes essais spectroscopiques, j'ai préparé un sel au moins complètement exempt de nickel par triple cristallisation dans l'ammoniaque étendue; mais, pour la précipitation proprement dite, je me suis arrêté à la double précipitation. Il m'a paru, en effet, illogique d'éliminer au prix d'une diminution de 15 pour 100 de rendement quelques dix-millièmes de nickel, alors que la moyenne de mes mesures finales est de l'ordre du centi-

(<sup>18 bis</sup>) SØRENSEN, *Zeit. anorg. Chem.*, t. VII, 1894, p. 33.

TRANSFORMATION DU CHLORURE PURPURÉO-COBALTIQUE EN OXALATE COBALTEUX. — Le chlorure purpuréo-cobaltique, calciné au rouge dans un courant d'hydrogène humide, se réduit en métal. Mais réduire dans un tube des centaines de grammes de chlorure, subdivisé dans des nacelles de porcelaine, est une opération interminable et, de plus, fort gênante, car le chlorhydrate d'ammoniaque formé dans la décomposition se sublime et obstrue l'appareil.

Je préfère transformer en oxalate cobalteux le produit de la calcination du chlorure purpuréo.

L'oxalate cobalteux,  $\text{CoC}^2\text{O}^4, 2\text{H}^2\text{O}$ , est un sel rose microcristallin, formé par addition d'oxalate d'ammoniaque à un sel de cobalt. Il est fort peu soluble dans l'eau, mais notablement soluble dans un excès d'oxalate alcalin. Aussi faut-il le précipiter avec des quantités à peu près exactes de réactifs; moyennant cette précaution, la perte en cobalt dans les eaux mères n'atteint pas 5 pour 100.

Le produit de la calcination du chlorure purpuréo-cobaltique est donc redissous dans l'eau et précipité par une quantité calculée d'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de cobalt, assez dense, est lavé par décantation, puis séché.

CALCINATION DE L'OXALATE COBALTEUX. — Les oxalates de la série magnésienne se décomposent, par calcination en vase clos, en oxyde de carbone, acide carbonique et protoxyde métallique. C'est, par exemple, le cas de l'oxalate de manganèse



Avec des métaux facilement réductibles, comme le cobalt et le nickel, il s'accomplit une réaction secondaire de l'oxyde de carbone sur l'oxyde métallique, avec libération de métal. Ici se manifeste nettement l'affinité plus énergique du cobalt pour l'oxygène. L'oxalate de cobalt, cal-

ciné en vase clos, abandonne un mélange de protoxyde et de métal; l'oxalate de nickel donne un métal à peu près dépourvu d'oxyde.

Il était à craindre que le produit de la calcination de l'oxalate fût carburé, mais des essais préalables m'ont démontré que la proportion de carbone était de l'ordre des dix-millièmes.

J'opère la décomposition au creuset de Rose, dans un courant d'hydrogène. Un grand creuset de porcelaine, d'une contenance d'un tiers de litre, rempli d'oxalate sec, est placé dans un four Perrot. Un trou central, percé dans le couvercle, laisse passer un tube de verre amenant de l'hydrogène pur. On chauffe très progressivement jusqu'au rouge, puis on laisse refroidir dans le courant gazeux.

Chaque opération fournit environ 80<sup>g</sup> de métal en mousse assez dense pour n'être plus pyrophorique, mais renfermant de l'oxyde. On achève la réduction dans un gros tube de verre.

Le rendement final est de 70 pour 100 environ du métal mis en œuvre.

## CHAPITRE II.

### PRÉPARATION DU NICKEL PUR.

Pour transformer le chlorure de nickel commercial en mousse métallique pure, j'ai suivi l'ordre suivant : élimination du cobalt par le nitrite de potassium, double précipitation du nickel à l'état de chlorure ammoniacal, transformation du chlorure ammoniacal en oxalate, calcination de l'oxalate dans une atmosphère d'hydrogène.

PURIFICATION DU CHLORURE DE NICKEL COMMERCIAL. — Le chlorure de nickel est débarrassé de la petite quantité de métaux lourds et de fer qu'il contient, par les mêmes procédés que le chlorure de cobalt. Pour éliminer le cobalt lui-même, il existe deux méthodes principales.



La plus radicale, adoptée par M. Tilden, consiste à convertir le chlorure en métal et à volatiliser le nickel sous un courant d'oxyde de carbone. Le métal déposé, chauffant du carbone, est redissous dans l'acide sulfurique, puis précipité par électrolyse (<sup>17</sup>).

Dans la seconde méthode, étudiée par M. Sørensen, le cobalt est converti en sel de cobaltamine par exposition à l'air de la dissolution ammoniacale du chlorure. En versant ensuite un excès d'une liqueur ammoniacale de chlorhydrate d'ammoniaque, le nickel précipite sous la forme  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{AzH}_3$ ; le cobalt reste en solution (<sup>18</sup>). Les essais entrepris sur le premier procédé ne m'ont pas encouragé à poursuivre son application; sa lenteur aurait difficilement permis de traiter, comme je l'ai fait, du chlorure cristallisé.

Le second n'est pas suffisamment précis. Après quatre précipitations successives, et malgré la perte considérable de nickel resté dans les eaux mères, j'ai retrouvé encore du cobalt dans le précipité, par l'essai au nitroso-naphtol.

J'ai opéré la purification en précipitant d'abord le cobalt par le nitrite de potassium et l'anhydride azoteux, puis en récupérant le nickel à l'état de chlorure ammoniacal  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{AzH}_3$ .

*Mode opératoire.* — A 10 parties de chlorure de nickel cristallisé, dissous dans l'eau froide à saturation, j'ajoute 10 parties de nitrite de potassium très concentré, légèrement acidulé par l'acide nitrique. Après 12 heures de repos, je filtre le cobaltinitrite et je fais passer dans le liquide l'anhydride azoteux formé par réaction de 2 parties d'acide nitrique sur 4 parties d'acide arsénieux. Quand le liquide ne dépose plus, c'est-à-dire après 24 ou 36 heures, il renferme si peu de cobalt qu'il faut opérer sur une quantité d'eaux mères correspondant à 2<sup>e</sup> de nickel pour en retrouver des traces.

Les eaux mères, sursaturées d'acide chlorhydrique,

sont évaporées à sec pour expulser l'acide nitrique formé dans la réaction précédente; le résidu est repris par le moins d'eau possible et traité par 6<sup>vol</sup> ou 7<sup>vol</sup> d'une liqueur saturée de chlorhydrate d'ammoniaque dans l'ammoniaque.

Il précipite du chlorure ammoniacal,  $\text{NiCl}^2 \cdot 6\text{Az H}^3$ , cristallin, violet, très peu soluble dans l'ammoniaque, moins soluble encore en présence de chlorure d'ammonium.

On le calcine à  $250^\circ$  pour le convertir en chlorure anhydre, soluble dans l'eau, et l'on renouvelle la précipitation, afin d'écarter la petite quantité de sels de potassium empruntés aux eaux mères par le premier précipité.

CONVERSION DU CHLORURE AMMONIACAL EN OXALATE DE NICKEL. — Le chlorure ammoniacal, calciné de nouveau à  $250^\circ$ , est redissous dans l'eau et précipité par l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de nickel  $\text{NiC}^2\text{O}^4, 2\text{H}^2\text{O}$  est un sel bleuâtre offrant, quant au reste, la plus grande analogie avec l'oxalate de cobalt.

CALCINATION DE L'OXALATE DE NICKEL. — Chauffé jusqu'au rouge faible, dans un creuset de Rose, sous un courant d'hydrogène pur et dans les mêmes conditions que l'oxalate de cobalt, l'oxalate de nickel se convertit en métal, à cette différence près que le produit, presque inoxydé, n'a pas besoin d'autre traitement pour être prêt à la fusion.

En somme, le rendement en métal pur s'élève à 65 pour 100 environ du métal brut traité.

### CHAPITRE III.

#### FUSION DU COBALT ET DU NICKEL.

La fusion du cobalt et du nickel a été réalisée par Sainte-Claire Deville, en chauffant au four à vent les oxalates contenus dans des creusets de chaux vive (<sup>20</sup>). Obtenus dans une atmosphère d'oxyde de carbone, ces métaux ne

---

(<sup>20</sup>) DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XLVI, 1856, p. 202.

pouvaient être qu'impurs et Matthiessen s'en a mesurant leur conductibilité.

M. Tilden, le premier, les a fondus sans altérable, en opérant au chalumeau oxhydrique <sup>(17)</sup>.

La fusion du cobalt et du nickel offre de grandes difficultés, non seulement à cause du point de fusion de ces métaux, mais surtout parce qu'ils possèdent, à haute température, des affinités énergiques et fixent les éléments étrangers.

Le cobalt, chauffé sans précautions particulière énergiquement. Bien que l'oxyde soit peu soluble dans le métal, il forme une croûte superficielle assez épaisse qui s'oppose à la réunion en un lingot fluide et homogène, au moins tant qu'il s'agit de petits échantillons de quelques quantités de grammes.

Pour le nickel, l'inconvénient est plus grave, parce que l'oxyde, très soluble dans le métal, se transforme à l'état d'oxydure  $Ni^2O$ , de même que le cuivre fondu à l'air dissout de l'oxydure  $Cu^2O$ .

Il faut donc opérer en milieu réducteur et, seul le procédé de réduction est ici applicable. L'usage d'un creuset de platine est à rejeter, parce qu'il se formerait une fonte. On ne peut pas davantage placer le métal dans un creuset de terre et noyer celui-ci dans du charbon de cornue; il se produit une carburation notable sans contact et sous la seule influence de l'oxyde de carbone.

En outre, tous les creusets du commerce, y compris ceux d'alumine et de magnésie, renferment beaucoup de silice. Or, des métaux chauffés dans une atmosphère réductrice, au contact d'un silicate (et quelquefois même sans contact), fixent du silicium; les travaux de Boussingault l'ont amplement montré pour le platine <sup>(21)</sup>. On a pu opérer dans des brasques d'aluminate de chaux et

---

<sup>(21)</sup> BOUSSINGAULT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5<sup>e</sup> série, 1876, p. 145.

silice; la fusion s'accomplit alors, au sein de l'hydrogène, sans altération.

D'autre part, le cobalt en fusion absorbe de l'hydrogène et, bien qu'il le restitue intégralement en se solidifiant, il reste dans le lingot des bulles emprisonnées. Ce phénomène est sans conséquences pour la mesure de la chaleur spécifique; mais si, pour d'autres mesures, on veut obtenir un échantillon compact, il faut interrompre le courant gazeux immédiatement après fusion. L'oxydation expulse l'hydrogène; elle altère fort peu le métal, en raison de la faible solubilité de l'oxyde, et le lingot obtenu est exempt de soufflures et martelable au rouge. On le forge en barrettes qui, recuites dans l'hydrogène à 900° pendant 6 heures, sont prêtes à la mesure de la résistivité électrique et de la charge de rupture.

Le nickel roche plus énergiquement encore que le cobalt, lorsqu'il est fondu et refroidi dans l'hydrogène. Si, par contre, on interrompt le courant d'hydrogène pendant la solidification, l'oxydation, favorisée par la solubilité de l'oxyde, se fait très promptement. Le métal est altéré dans la masse et ne peut plus être martelé, même au rouge, sans gerçures profondes.

Même en opérant dans un four électrique à résistance, enfermé dans un récipient clos et sous un vide partiel, j'ai obtenu des soufflures et, pour façonner des barrettes de nickel, j'ai dû comprimer de la mousse à la presse hydraulique, sous une pression de 7000<sup>kg</sup> par centimètre carré, forger l'aggloméré, le recuire dans l'hydrogène et enfin le tourner.

MODE OPÉRATOIRE. — J'ai appliqué à la fusion du cobalt et du nickel deux procédés différents. L'un consiste à diriger sur le métal, contenu dans une cavité, le jet d'un chalumeau oxhydrique; l'autre, à chauffer le métal en creuset, dans un four à gaz et sous un courant d'hydrogène. Le premier procédé est plus expéditif, le second donne un métal plus pur.

*Fusion au chalumeau.* — Le cobalt et le nickel, chauffés dans une cavité de chaux vive, sous le jet d'un chalumeau oxhydrique riche en hydrogène, fondent très rapidement. En diminuant progressivement l'oxygène, la température de la flamme s'abaisse et, le refroidissement s'effectuant de bas en haut, les bulles gazeuses s'échappent à la surface. Les lingots obtenus, aussi bien pour le nickel que pour le cobalt, sont à la fois exempts de soufflures et d'oxydes.

Tel est le dispositif, renouvelé de Deville, dont M. Tilden a bien voulu me communiquer les détails.

Mais la chaux hydraulique contient plusieurs centièmes de silice et des débris organiques; on retrouve dans le métal 2 à 3 millièmes d'impuretés. Il vaut mieux opérer dans une cavité de terre réfractaire brasquée à l'aluminate de chaux; la proportion d'impuretés ne dépasse pas 1 millième.

*Fusion au four de Fletcher.* — Le four de Fletcher est un cylindre de terre réfractaire, garni à l'intérieur d'un revêtement de sable siliceux et chauffé latéralement par un gros chalumeau mixte à gaz d'éclairage, air et oxygène.

Pour atteindre avec cet appareil la plus haute température possible, les creusets qu'on y place doivent offrir des dimensions déterminées. Ceux que j'ai adoptés présentaient, avec les dimensions convenables, une solidité remarquable au feu. Ils sont constitués par un silicate d'alumine très peu ferrugineux, à 35 pour 100 de silice et 65 pour 100 d'alumine, et sont fabriqués par la Société pour l'Industrie de l'Argile (Tonindustrie), à Berlin.

Le premier creuset en contient un second, plus petit et garni d'une brasque obtenue en calcinant un mélange de nitrates d'alumine et de chaux, en proportions telles qu'il reste pour résidu de l'alumine renfermant 5 pour 100 de chaux. Cette matière, complètement dépourvue de silice, s'agglomère aisément au rouge vif et supporte sans fondre une température de 1600°. On la pulvérise finement, on

## RECHERCHES SUR LE COBALT ET LE NICKEL.

l'humecte avec de l'eau, puis on la tasse dans le creu

Enfin, un tuyau de biscuit de porcelaine, traversant le fond du four, le premier et le second creuset, amène l'hydrogène pur sous la brasque, où l'on dispose 30<sup>g</sup> à de mousse métallique pulvérisée ou comprimée.

Les deux creusets étant couverts, on chauffe par injection d'air pendant 45 minutes, puis par injection d'hydrogène pendant 20 à 30 minutes; le métal est fondu.

Si l'on veut obtenir des spécimens de cobalt et nickel purs, sans se préoccuper du rochage, on la refroidir dans le courant d'hydrogène.

Si l'on veut, au contraire, obtenir un lingot compact on arrête le courant gazeux. J'ai dit plus haut pour cette manière de faire doit s'appliquer au cobalt seul non pas au nickel.

En somme, les échantillons fondus au four de Fletcher sont les plus purs de ceux que j'ai préparés. Traités le chlorure de cuivre et de potassium, ils abandonnent un résidu floconneux noir qui, lavé à l'acide chlorhydrique très étendu, jeté sur filtre taré et séché à 100°, représente  $\frac{1}{2000}$  à  $\frac{1}{1000}$  du métal.

|             | Cobalt. |       | Nickel. |       |
|-------------|---------|-------|---------|-------|
| Métal. . .  | 2,275   | 4,372 | 2,0375  | 4,236 |
| Résidu. . . | 0,001   | 0,002 | 0,0004  | 0,001 |

J'ai adopté ces échantillons, de préférence, pour mesures, sauf en ce qui concerne la résistivité et la chaleur de rupture du nickel.

## CHAPITRE IV.

### I. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU COBALT ET DU NICKEL PURS

Le cobalt et le nickel, dans l'état de pureté où je les ai obtenus, sont des métaux très cristallins, magnétiques. Bien différents des échantillons fondus par Deville au four à vent et qui devaient à leur carburation d'être

malléables et très ductiles, ceux-ci ne sont pas malléables à froid. Ils se laissent forger au rouge, tant que l'oxyde formé sous l'action de l'air n'est pas trop profondément incorporé au métal par le travail mécanique.

Leur aspect est assez différent pour qu'on les distingue au premier coup d'œil : le cobalt est brillant et blanc d'argent, le nickel est gras et terne.

Parmi leurs constantes physiques, j'ai mesuré les suivantes : densité, dureté, fusibilité, chaleur spécifique, résistivité électrique, charge de rupture.

*Densité.* — La densité des métaux a été déterminée par la méthode hydrostatique, en immergeant les échantillons, non pas dans l'eau, mais dans la benzine, qui mouille plus exactement les surfaces et ne contient pas d'air en dissolution.

Certains fragments du métal sont découpés dans les parties compactes de lingots rochés, d'autres proviennent de la fusion oxhydrique.

Le corps est pesé dans l'air, puis suspendu à un cheveu, et de nouveau pesé; on l'immerge dans la benzine à 15° et l'on détermine sa perte de poids. La densité de la benzine à 15° étant de 0,887 par rapport à l'eau à 4°, on en déduit la densité par rapport à l'eau.

Les résultats sont inégaux, même pour des échantillons fondus suivant la même méthode. Ainsi, sur des fragments pesant de 5<sup>g</sup> à 20<sup>g</sup>, j'ai trouvé pour les deux métaux des valeurs oscillant entre 8,70 et 8,85.

|                                               | Cobalt. |        | Nickel. |        |
|-----------------------------------------------|---------|--------|---------|--------|
| Poids du métal . . . . .                      | 5,841   | 12,792 | 6,996   | 19,332 |
| Perte dans la benzine . . . . .               | 0,599   | 1,2847 | 0,7051  | 1,985  |
| Densité (H <sup>2</sup> O à 4° = 1) . . . . . | 8,65    | 8,83   | 8,80    | 8,64   |

Les densités du cobalt et du nickel sont donc voisines de 8,8.

*Dureté.* — Le cobalt est plus dur que le nickel. En adoptant pour base de comparaison l'échelle minéralo-

gique de Mohs, la dureté du cobalt est intermédiaire entre celles de l'orthose (6) et de l'apatite (5); le nickel est compris entre la fluorine (4) et la calcite (3).

D'après la notation conventionnelle, la dureté du cobalt est de 5,5, celle du nickel de 3,5, plus près de 5 pour le premier, plus près de 4 pour le second.

*Point de fusion.* — Le point de fusion du cobalt a été estimé à  $1500^{\circ}$  <sup>(22)</sup> et à  $1800^{\circ}$  <sup>(23)</sup>, alors qu'il est, en réalité, voisin de  $1530^{\circ}$ . Une telle incertitude s'explique par l'imperfection des anciennes méthodes pyrométriques et aussi par ce fait que le cobalt fondu sans précautions fixe de l'oxygène et que l'oxyde est encore moins fusible que le métal; je l'ai plusieurs fois constaté.

Le point de fusion du nickel est, au contraire, exactement connu par les travaux plus récents de MM. Holborn et Wien, qui l'ont fixé à  $1480^{\circ}$  <sup>(24)</sup>.

J'ai adopté pour instrument de mesure le couple thermo-électrique, pyromètre le plus convenable pour des mesures prises à l'abri de l'air, dans un espace restreint, le radiopyromètre de Féry, beaucoup plus avantageux pour des foyers vastes, homogènes et visibles, n'étant pas applicable au cas présent.

On sait que, pour déterminer le point de fusion d'un métal, le couple s'emploie de deux manières: l'une consiste à l'immerger, muni d'une gaine réfractaire, dans le bain métallique en voie de solidification; l'autre, à opérer la jonction des fils par un troisième fil court du métal à examiner, la fusion du métal entraînant la rupture du circuit.

Dans le premier cas, on note au galvanomètre l'équilibre momentané de l'aiguille et, dans le second, le point de rupture.

(22) PICTET, *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, 1879, p. 1317.

(23) CARNELLEY, *Bericht. deut. G.*, t. XII, 1879, p. 441.

(24) HOLBORN et WIEN, *Wied. Ann.*, t. LVI, 1895, p. 361.



Il est difficile d'appliquer correctement la première méthode à des métaux aussi altérables que ceux-ci et, bien que MM. Holborn et Wien y soient parvenus pour le nickel, j'ai préféré suivre la méthode du fil, qui n'est pas moins précise.

MODE OPÉRATOIRE. — Un couple de platine-platine rhodié à 10 pour 100 de rhodium est relié à un millivoltmètre, puis étalonné par fusion d'un fil d'argent, d'un fil d'or, enfin du couple lui-même, en adoptant pour points de fusion de ces métaux les valeurs suivantes :

| Ag.  | Au.   | Pt ( <sup>25</sup> ). |
|------|-------|-----------------------|
| 960° | 1065° | 1780°                 |

Un petit fil de cobalt ou de nickel de 5<sup>mm</sup> de long, découpé dans un lingot fondu, est monté à l'extrémité du couple, puis introduit dans la flamme large et homogène d'un chalumeau de Meker à gaz et air soufflé. Malgré l'ascension rapide de la température, le maximum se lit très nettement.

J'obtiens sensiblement les mêmes résultats en fondant au four de Fletcher, dans l'hydrogène, un lingot de chacun des métaux et en mesurant, avec le couple soudé, la température de la paroi du creuset, au moment où le métal se liquéfie.

A la fin des expériences, l'étalonnage du couple, vérifié de nouveau, a été reconnu invariable.

On peut objecter à la méthode du fil que les gaz du foyer altèrent la petite quantité de métal mise en expérience et qu'il se forme, en particulier, des hydrures. Il est possible, en effet, que le point extraordinairement bas trouvé par Heraeus pour le manganèse fondu dans l'hydrogène (1245°) tienne en partie à cette cause ( <sup>26</sup> ). Mais elle me paraît ici bien négligeable en raison de la concordance

---

( <sup>25</sup> ) LE CHATELIER et BOUDOUARD, *Mesure des températures élevées*.

( <sup>26</sup> ) HERAEUS, *Zeit. Elektroch.*, t. VIII, 1902, p. 185.

de mes deux procédés et de l'accord du résultat trouvé pour le nickel avec celui de MM. Holborn et Wien.

Huit mesures faites sur chaque métal m'ont donné des valeurs oscillant de  $1460^{\circ}$  à  $1480^{\circ}$  pour le nickel et de  $1520^{\circ}$  à  $1540^{\circ}$  pour le cobalt, soit en moyenne

| Cobalt.        | Nickel.        |
|----------------|----------------|
| $1530^{\circ}$ | $1470^{\circ}$ |

*Chaleur spécifique.* — D'après les expériences de M. Tilden, que j'ai plusieurs fois citées, les chaleurs spécifiques du cobalt et du nickel, prises entre  $15^{\circ}$  et  $100^{\circ}$ , ont pour valeurs respectives : 0,1030 et 0,1084.

Ces expériences s'étendaient aussi à l'aluminium, à l'argent et au platine purs. Elles avaient pour objet, non pas d'élucider un point de l'histoire de ces métaux, mais d'examiner la valeur de la règle, si souvent discutée, de Dulong et Petit. Le résultat en est que si l'on construit, pour chaque élément, la courbe des variations de la chaleur spécifique en fonction de la température, l'allure est absolument différente d'un élément à l'autre. Si l'on fait le produit du poids atomique par la chaleur spécifique au zéro absolu, évaluée par extrapolation de la courbe, le produit n'est pas une constante. Ainsi, même au zéro absolu, la règle de Dulong et Petit ne se vérifie pas en général.

Elle paraît cependant exacte pour le cobalt et le nickel, métaux à poids atomiques très voisins et dont les chaleurs spécifiques, déjà peu différentes à température ordinaire, vont en se rapprochant, à mesure que la température s'abaisse.

A titre de comparaison avec les expériences précédentes, j'ai pris les chaleurs spécifiques de mes métaux, dans l'intervalle de température  $20^{\circ}$ - $100^{\circ}$ , en opérant par la méthode des mélanges.

MODE OPÉRATOIRE. — Le corps pesé, chauffé dans une étuve jusqu'à température fixe, est plongé rapidement

dans un poids d'eau connu, dont on mesure l'échauffement.

C'est dans le passage du corps de l'étuve au calorimètre que réside la principale cause d'erreur de ce procédé assez peu sensible. Grâce à l'obligeance de M. Louguinine qui a bien voulu mettre à ma disposition, avec sa grande expérience des méthodes calorimétriques, le très bel outillage qu'il a établi <sup>(27)</sup>, j'ai pu effectuer mes mesures avec une certaine précision.

L'appareil consiste en un calorimètre d'argent, d'une contenance de 200<sup>g</sup>, muni d'un agitateur mécanique. L'étuve, à circulation de vapeur, montée sur un chariot, peut être amenée, sans interruption de chauffage, juste au-dessus du calorimètre. En outre, un déclanchement permet à la fois de démasquer l'orifice inférieur de l'étuve et de laisser tomber le corps, suspendu par une pince. Les lectures de températures sont faites à la lunette.

Outre la correction du refroidissement, indispensable pour de petits volumes de liquide et calculée par la méthode Regnault-Pfaundler, j'ai corrigé les thermomètres du déplacement de leurs points fixes et de la colonne émergente.

Enfin, mes échantillons pesant 16<sup>g</sup> et 20<sup>g</sup> environ pour le cobalt, 18<sup>g</sup> et 21<sup>g</sup> pour le nickel, m'ont donné les résultats suivants :

|       | Cobalt. |   | Nickel. |       |
|-------|---------|---|---------|-------|
| 0,104 | 0,1042  | { | 0,1080  | 0,108 |
|       | 0,1048  |   | 0,1087  |       |
|       | 0,1041  |   | 0,1084  |       |
|       | 0,1044  |   | 0,1082  |       |

*Résistivité électrique.* — Le seul résultat positif publié sur les constantes électriques du cobalt est dû à Matthiessen et Vogt <sup>(28)</sup>. En opérant sur du cobalt fondu par Deville, ils ont obtenu, pour la conductibilité à 0°, le

<sup>(27)</sup> LOUGUININE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5<sup>e</sup> série, t. XXVII, 1883, p. 398; *Bestimmung der Verbrennungswaerme*, Berlin, Friedlaender.

<sup>(28)</sup> MATTHIESSEN, et VOGT, *Ann. Pogg.*, t. CXVIII, 1863, p. 431.

nombre 17,22, comparativement à l'argent à 100. Exprimé en unités C. G. S. et converti, leur nombre équivaut à 9 microhms-cm.

Pour le nickel, la conductibilité, due aux mêmes causes, correspond à 12,6 microhms-cm.

En 1893, MM. Dewar et Fleming, opérant sur du nickel provenant de la dissociation du nickel, obtenaient le nombre 12,323 <sup>(29)</sup>. Enfin, M. Fleming s'étant aperçu sans doute de la carburation du nickel, reprenait, en 1900, la résistivité d'un fil de nickel électrolytique et la fixait à 6,935 microhms-cm <sup>(30)</sup>.

J'ai pris pour le cobalt deux lingots fondus par Fletcher, dans l'hydrogène, mais solidifiés après évacuation de ce gaz, forgés, tournés, enfin recuits pendant 6 heures, dans l'hydrogène.

N'ayant pu obtenir pour le nickel un métal forgeable, j'ai allongé, en les martelant au marteau, des lingots de mousse comprimée à la presse hydraulique, puis je les ai tournés et recuits dans l'hydrogène.

La mesure a été prise au pont double de Wheatstone, méthode assez classique pour que la description soit inutile.

#### Résultats :

|                                                    | Cobalt. |       |
|----------------------------------------------------|---------|-------|
|                                                    | I.      | II.   |
| Longueur de la tige en cm<br>(entre supports)..... | 7,53    | 7,53  |
| Section moyenne en cm <sup>2</sup> ...             | 0,166   | 0,183 |
| Résistance absolue à 0° en<br>microhms.....        | 247     | 228   |
| Résistivité à 0° en microhms-<br>cm.....           | 5,44    | 5,54  |
|                                                    | 5,5     |       |

#### Coefficient de température. — La rési-

<sup>(29)</sup> DEWAR et FLEMING, *Phil. Mag.*, t. XXXVI, 1893.

<sup>(30)</sup> FLEMING, *Proc. Roy. Soc.*, t. LXVI, 1900, p. 50.

*Ann. de Chim. et de Phys.*, 8<sup>e</sup> série, t. VI. (Décembre 1900).

trique des métaux augmente avec la température, suivant une fonction linéaire qui s'exprime par la formule

$$R_t = R_0(1 + \alpha t)$$

d'où l'on déduit la valeur du coefficient de température :  $\alpha = \frac{R_t - R_0}{R_0 t}$ .

Seul, le fer s'écarte de cette règle, du moins en ce qui concerne la forme de la courbe, qui est nettement concave.

M. Knott, d'Édimbourg, a publié quelques expériences sans conclusion nette sur la variation de résistance en fonction de la température d'un cobalt renfermant 1,65 pour 100 d'impuretés (carbone, silicium, fer) <sup>(31)</sup>.

Le coefficient de température du nickel est, au contraire, nettement fixé par M. Fleming à 0,00618 entre 0° et 20° <sup>(30)</sup>.

J'ai procédé pour ma part en immergeant dans un bain d'huile de vaseline les barrettes précédemment décrites et mesurant leur résistance absolue à diverses températures, maintenues aussi constantes que possible pendant la durée de l'observation.

| <i>Cobalt.</i>           |     |          | <i>Nickel.</i>           |     |          |
|--------------------------|-----|----------|--------------------------|-----|----------|
| 0°.....                  | 247 | microhms | 0°.....                  | 355 | microhms |
| 22°.....                 | 277 | »        | 19°.....                 | 396 | »        |
| 43°.....                 | 308 | »        | 40°.....                 | 450 | »        |
| 60°.....                 | 335 | »        | 60°.....                 | 490 | »        |
| 80°.....                 | 367 | »        | 81°.....                 | 545 | »        |
| $\alpha_{22}^0 = 0,0055$ |     |          | $\alpha_{22}^0 = 0,0061$ |     |          |
| $\alpha_{80}^0 = 0,0060$ |     |          | $\alpha_{81}^0 = 0,0066$ |     |          |

*Charge de rupture.* — Les charges de rupture du cobalt et du nickel carburés de Deville, déterminées par Wertheim, s'élevaient à 115<sup>kg</sup> par millimètre carré pour l'un, 90<sup>kg</sup> pour l'autre <sup>(21)</sup>.

Dans un travail beaucoup plus récent, A. Le Chatelier estime à 55<sup>kg</sup> la charge de rupture du nickel <sup>(32)</sup>. J'ai ob-

<sup>(31)</sup> KNOTT, *Proc. Soc. Edinburgh*, t. XVIII, 1891, p. 303.

<sup>(32)</sup> A. LE CHATELIER, *Génie civil*, t. XIX, 1891, p. 110.

tenu les nombres : 50<sup>kg</sup> pour le cobalt, 42<sup>kg</sup> pour le nickel.

On sait que les propriétés mécaniques des métaux sont profondément altérées par les moindres variations moléculaires. Or, les barrettes de cobalt employées à mes expériences étaient fondues, forgées, puis recuites dans l'hydrogène; celles de nickel étaient comprimées, forgées et recuites. Aussi de tels nombres doivent-ils être considérés comme des renseignements et non comme des constantes. L'allongement, mesuré approximativement, est beaucoup moindre pour le cobalt que pour le nickel, soit 5 centièmes pour l'un, 25 centièmes pour l'autre.

Je rappelle que les constantes mécaniques du fer industriel sont de 30<sup>kg</sup> à 35<sup>kg</sup> par millimètre carré, pour la charge de rupture, avec un allongement de 25 à 30 pour 100.

## II. — COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU COBALT ET DU NICKEL.

Le cobalt et le nickel sont, comme le fer, des métaux à modifications allotropiques. Or, le point de transformation révélé par la disparition du magnétisme étant situé, pour le cobalt, à 900° et, pour le nickel, à 340°, toutes mes mesures, sauf, bien entendu, le point de fusion, doivent être rapportées à la variété stable à froid.

Sous cette réserve, voici le résumé comparatif de mes données personnelles et des nombres antérieurs.

|                                                | Valeurs observées. |         | Données antérieures. |         | Unités                   |
|------------------------------------------------|--------------------|---------|----------------------|---------|--------------------------|
|                                                | Cobalt.            | Nickel. | Cobalt.              | Nickel. |                          |
| Densité à 15°...                               | 8,8                | 8,8     | 7,96-9,5             | 8,3-9,2 | Eau à 4° = 1.            |
| Dureté.....                                    | 5,5                | 3,5     | ?                    | ?       | Éch. de Mohs.            |
| Point de fusion.                               | 1530°              | 1470°   | 1500°-1800°          | 1480°   |                          |
| Chal. spécifique<br>de 20° à 100°.             | 0,104              | 0,108   | 0,103                | 0,108   | Eau à 15° = 1.           |
| Résistivité élec-<br>trique .....              | 5,5                | 6,4     | 9                    | 6,9     | Microhms-cm.             |
| Coef <sup>t</sup> de tempér.<br>de 0° à 20°... | 0,0055             | 0,0061  | ?                    | 0,0061  |                          |
| Charge de rup-<br>ture.....                    | 50                 | 42      | 115                  | 90-55   | Kg par mm <sup>2</sup> . |

Il ressort de ce Tableau que les propriétés physiques du cobalt et du nickel ne sont pas moins voisines que leurs propriétés chimiques. Le cobalt est cependant un peu plus dur, plus tenace, plus réfractaire et enfin plus conducteur que le nickel.

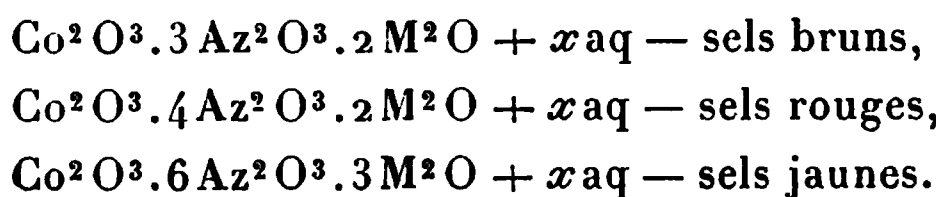
### TROISIÈME PARTIE.

#### Recherches sur les sels de sesquioxyde de cobalt.

Les sels de sesquioxyde de cobalt, désignés souvent sous le nom de sels cobaltiques, pour les distinguer des sels de protoxyde ou sels cobalteux, sont de deux sortes : les sels *normaux*, dans lesquels le cobalt et l'acide sont décelables par leurs réactifs usuels, les sels *complexes*, où le cobalt et l'acide sont, au contraire, dissimulés à leurs réactifs.

La première série, tout à fait embryonnaire, est limitée au sulfate cobaltique  $(\text{SO}^4)^3 \text{Co}^2$ ,  $18 \text{H}^2 \text{O}$  et à ses aluns. La seconde série est formée de combinaisons plus stables et plus anciennement connues. Cobalticyanures, cobaltinitrites, cobaltisulfites, cobaltioxalates alcalins ou métalliques, les *cobaltisels* sont le produit de la saturation, par une base, d'un acide complexe formé par copulation du cobalt et d'un acide simple.

Un même métal et un même acide peuvent s'unir en plusieurs proportions pour former ces acides complexes, chaque jour plus nombreux dans la chimie des métaux à sesquioxydes, et c'est ainsi que MM. Rosenheim et Koppel ont décrit trois types distincts de cobaltinitrites <sup>(19)</sup> :



Mais, en général, la stabilité des sels complexes de cobalt n'est pas assez grande pour qu'on puisse isoler leurs diverses variétés. Il existe un type principal, plus stable et commun à tous, qui seul est bien connu et qui répond à la formule générique :  $\text{Co}^2\text{X}^{12}\text{M}^6$ , aq, dans laquelle X peut être remplacé par CAz, AzO<sup>2</sup>,  $\frac{1}{2}\text{SO}^3$ ,  $\frac{1}{2}\text{CO}^2\text{O}^4$ .

Quant aux cobaltamines, elles n'entrent pas ici en ligne de compte. Bien que le cobalt y soit renfermé à l'état complexe et trivalent, il fait partie d'un radical basique, tandis que, dans les cobaltisels, il est incorporé à un radical acide.

Parmi les sels cobaltiques, j'ai spécialement étudié le sulfate et ses dérivés, puis les acétates et les oxalates.

## CHAPITRE I.

### SELS NORMAUX.

*Sulfate cobaltique*  $(\text{SO}^4)^3\text{Co}^2 + 16 \text{ ou } 18\text{H}^2\text{O}$ .

La préparation du sulfate cobaltique est due à Hugh Marshall (<sup>33</sup>). Le sulfate cobaltique s'obtient en oxydant par électrolyse une liqueur sulfurique froide de sulfate cobalteux, mais Marshall reconnaît lui-même que le succès de l'opération n'est pas toujours certain.

J'obtiens à coup sûr cette combinaison en opérant dans un excès des produits de décomposition du sel à préparer, principe dont j'ai déjà montré l'application, à propos de la préparation du cobaltinitrite de potassium et du chlorure purpuréocobaltique.

*Préparation.* — On fait une solution saturée froide de sulfate de cobalt heptahydraté dans l'acide sulfurique à 40 pour 100 de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , puis on l'introduit dans une capsule de platine servant d'anode. La cathode de platine étant immergée dans un vase poreux rempli du même

---

(<sup>33</sup>) MARSHALL, *Journ. Chem. Soc.*, t. LIX, 1891, p. 760.



liquide, on électrolyse avec une densité de courant de 1 à 2 ampères par décimètre carré, puis on refroidit assez lentement pour ne pas déposer de sulfate cobalteux et de telle manière que la température finale du bain se maintienne vers 0°.

Au bout de quelques heures, l'espace anodique est rempli d'un magma cristallin bleu ciel, qui est essoré, d'abord à la trompe sur filtre de biscuit, puis sur des assiettes poreuses.

La masse cristalline très fine retient de l'acide sulfurique, qu'on élimine difficilement sans décomposer le sulfate cobaltique très altérable; j'y suis arrivé approximativement en triturant le produit essoré sur biscuit avec de l'acétone sèche.

Une opération menée sur un demi-litre de solution sulfurique saturée de sulfate cobalteux fournit, en 3 heures, 30<sup>g</sup> de sulfate cobaltique sec et les eaux, saturées à nouveau de sulfate cobalteux, repassent sans perte aucune à la préparation suivante.

*Composition.* — J'ai fait l'analyse d'une douzaine de préparations différentes sans obtenir des nombres tout à fait rigoureux. En voici les valeurs extrêmes :

|                       | Trouvé.       | Calculé<br>pour<br>(SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> Co <sup>2</sup> .18H <sup>2</sup> O. | Calculé<br>pour<br>(SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup> Co <sup>2</sup> .16H <sup>2</sup> O. |
|-----------------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| SO <sup>4</sup> ..... | 39,65 à 41,35 | 39,45                                                                                   | 41,49                                                                                   |
| Co .....              | 14,30 à 16,80 | 16,16                                                                                   | 17                                                                                      |
| H <sup>2</sup> O..... | 42,85 à 46    | 44,38                                                                                   | 41,49                                                                                   |

Les résultats analytiques sont plutôt favorables à la formule à 18H<sup>2</sup>O, mais nous n'avons pas ici la ressource de suppléer par la comparaison au défaut de rigueur de l'analyse. En effet, même pour le sulfate beaucoup plus stable d'alumine, l'accord n'est pas établi entre la formule à 16<sup>mol</sup> et celle à 18<sup>mol</sup> d'eau.

*Propriétés.* — Le sulfate cobaltique est une poudre

très finement cristallisée, d'un beau posée immédiatement à 35° en oxygène rose. Suivant que le sel est plus rassé d'eau mère, la durée de sa t varie de quelques heures à plusieurs.

Il est soluble dans l'eau avec décom mais se maintient quelques minutes en présence d'acide sulfurique. Il ox l'alcool, même à 0°, en le convertissan

Il s'unit aux sulfates alcalins pour l taédriques, ce qui confirme sa nature c oxyde et ne permet pas de le confon fate cobalteux.

Sa formation offre ceci de remarqu accomplie par les oxydants chimiqu énergiques. L'action est nulle entre additionné d'acide sulfurique et les persulfate de baryum, permanganat oxygénée, peroxyde de plomb ou de ozonisé, mélange d'eau oxygénée et concentré (réactif de Caro).

C'est d'ailleurs par ce même p électrolytique que MM. Barbieri et venus tout récemment à isoler le  $\text{CoF}^3$  (33 bis).

*Doubles décompositions du sulf*  
L'examen des doubles décompositio cobaltique et les sels alcalins ou l acides devait me mettre sur la voie normaux isolables.

J'ai fait réagir rapidement, dans l cobaltique sur les sels des acides fluor

---

(33 bis) BARBIERI et CALZOLARI, *Atti Lincei*, p. 464.

ortho-, pyro- et métaphosphorique, chromique, cyanhydrique, formique, acétique, oxalique et tartrique.

En général, les résultats ont été négatifs.

Le phosphate trisodique forme pourtant un précipité vert amorphe, mais qui ne peut être desséché sans décomposition, et l'oxalate de potassium donne un précipité cristallin vert, immédiatement détruit avec effervescence. Seul, l'acétate de soude ou de baryum donne une liqueur d'un vert stable; c'est ce qui m'a engagé à étudier les acétates cobaltiques, ainsi que je l'exposerai plus loin.

#### *Aluns de cobalt.*

Le sulfate cobaltique forme avec les sulfates alcalins des sels doubles qui sont de belles combinaisons bleues, cristallisées en petits octaèdres plus stables que le sulfate simple, et dont la composition plus rigoureuse ne laisse aucun doute sur leur caractère d'aluns.

H. Marshall avait préparé les aluns de potassium et d'ammonium <sup>(33)</sup>; Howe et O'Neal ont obtenu depuis ceux de rubidium et de cæsium <sup>(34)</sup>.

J'ai reproduit les aluns de potassium et de rubidium en mélangeant, en quantités équivalentes, des solutions sulfuriques glacées de sulfate alcalin et de sulfate cobaltique.

Les aluns, peu solubles, précipitent en cristaux qu'on essore et qu'on lave à l'acide acétique glacial, puis à l'acétone sèche.

#### *Alun de potassium.*

|                       | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>(SO <sup>4</sup> ) <sup>1</sup> Co <sup>2</sup> K <sup>2</sup> + 24H <sup>2</sup> O. |
|-----------------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| SO <sup>4</sup> ..... | 38,63   | 37,94                                                                                                   |
| Co.....               | 11,41   | 11,66                                                                                                   |
| H <sup>2</sup> O..... | 41      | 42,68                                                                                                   |

(<sup>31</sup>) HOWE et O'NEAL, *Amer. Chem. Soc.*, t. XX, 1898, p. 759.

*Alun de rubidium.*

|                        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>(SO <sup>4</sup> ) <sup>4</sup> Co <sup>3</sup> Rb <sup>2</sup> + 24 H <sup>2</sup> O. |
|------------------------|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| SO <sup>4</sup> .....  | 34,55   | 34,75                                                                                                     |
| Co .....               | 10,78   | 10,68                                                                                                     |
| Rb .....               | 15,44   | 15,46                                                                                                     |
| H <sup>2</sup> O ..... | 38,06   | 39,10                                                                                                     |

L'alun de rubidium, beaucoup moins soluble que l'alun de potassium, présente une composition beaucoup plus satisfaisante et se conserve mieux, quelquefois pendant plusieurs semaines.

Il possède, en outre, une propriété assez singulière.

Abandonné sur l'acide sulfurique, à pression ambiante, il se décompose entièrement à l'état de sel rose.

Séché dans le vide, il prend une couleur marron et ne subit aucune décomposition ultérieure, tant qu'il est maintenu dans le vide sec. Mais il suffit d'une courte exposition à l'air humide pour le réduire entièrement.

Il m'a été impossible d'établir la formule d'une combinaison aussi altérable; j'ai pu cependant constater, par dosage iodométrique de l'oxygène, que le cobalt y était exactement contenu à l'état de Co<sup>3</sup>O<sup>4</sup>.

*Séléniate cobaltique.*

Le séléniate cobaltique, inconnu jusqu'ici, s'obtient comme le sulfate, mais à température plus basse.

On dissout à saturation dans l'acide sélénique, à 40 pour 100 de SeO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>, du séléniate cobalteux, cristallisé par évaporation à froid, dans le vide; on refroidit dans un mélange de glace et de sel afin d'éviter le dépôt ultérieur du sel cobalteux, puis la solution claire est électrolysée comme le sulfate, mais en refroidissant à — 10°.

Le magma cristallin, qui se dépose au bout de quelques

heures, est essoré sur des plaques poreuses-mêmes à  $-10^{\circ}$ .

L'instabilité du séléniate est telle qu'il précipite immédiatement le sel sans essayer l'épuration par les liquides organiques; les résultats sont approximatifs.

|         | Trouvé. |       | (SeO <sub>4</sub> ) |
|---------|---------|-------|---------------------|
|         |         |       |                     |
| Co..... | 11,96   | 12,28 |                     |
| Se..... | 27,02   | 26,87 |                     |
| O.....  | 1,33    | 1,50  |                     |

## CHAPITRE II.

### SELS COMPLEXES.

#### *Cobalticarbonates.*

Lorsqu'on verse, dans une liqueur de potassium, un mélange d'eau oxygénée et de cobalt, il se fait un précipité et, si la cobaltocarbonate est assez grande, une solution limpide.

Durrant<sup>(25)</sup>, puis Mac Connel et Hanes<sup>(26)</sup> ont attribué cette réaction à la formation d'un sel de cobalt  $\text{CoO}^2$ . Job a montré depuis, en dosant le cobalt avec le pyrophosphate ferroso-sodique, que le dosage du cobalt dans la liqueur limpide est juste et j'ai obtenu le même résultat en dosant par iodométrie.

La coloration verte est, à mon avis, l'indication de cobalticarbonates de potassium verts comme les cobaltiacétates, comme les cobaltocarbonates. Mais ces combinaisons ne sont ni stables ni solubles.

(<sup>25</sup>) DURRANT, *Proc. Chem. Soc.*, t. II, 1896, p. 100.

(<sup>26</sup>) MAC CONNEL et HANES, *Journ. Chem. Soc.*, t. 1900, p. 100.

(<sup>27</sup>) JOB, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. 1900, p. 100.

lisables et les précipités verts, isolés le plus rapidement possible, brunissent et donnent à l'analyse des résultats tout à fait discordants.

### *Cobaltiacétates.*

Le sulfate cobaltique et l'acétate de baryum, réagissant en proportions équimoléculaires, donnent du sulfate de baryum et une liqueur verte, qui renferme un acétate cobaltique plus ou moins désoxydé.

D'autre part, l'acétate cobalteux est directement oxydable par l'oxygène électrolytique, par le chlore et par l'ozone, mais la dissolution dans l'acide acétique de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt donne une liqueur brun opaque et non pas verte.

**OXYDATION ÉLECTROLYTIQUE DE L'ACÉTATE COBALTEUX.** — Je suppose qu'on ait adopté pour mode de préparation l'oxydation par électrolyse, qui est le procédé le moins pénible. On voit le titre oxydant du liquide s'élever jusqu'au degré  $\text{Co}^2\text{O}^3$  et ne plus le dépasser. Si l'on abandonne la liqueur à l'air libre, avec un excès d'acide acétique, elle perd de l'oxygène jusqu'à ce qu'elle renferme exactement  $\text{Co}^3\text{O}^4$ . Il se forme ensuite un sirop, dans lequel apparaît une cristallisation très confuse et non isolable, enfin, une poudre amorphe verte, dont l'hydratation varie avec l'état hygroscopique de l'air.

Mais, si l'on dessèche le produit dans le vide sur la chaux vive, jusqu'à poids invariable, ce qui demande une dizaine de jours, la composition devient assez constante et répond à la formule brute d'un acétate d'oxyde salin de cobalt.

**Préparation.** — 30<sup>g</sup> d'acétate cobalteux avec 15<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'acide acétique cristallisable et 100<sup>g</sup> d'eau sont placés dans un grand creuset de platine servant d'anode. La cathode en platine plonge dans un vase poreux rempli du

même liquide et dans ce bain très résistant pendant de 1 ampère pour une tension de 12 volt

Après 4 ou 5 heures, la liqueur verte est évaporée à froid, sur la chaux vive, jusqu'à ce qu'elle n'éprouve aucune perte de poids.

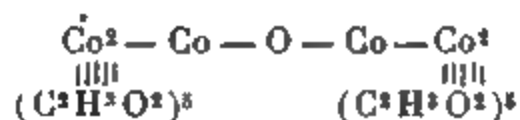
La matière verte, amorphe, soluble sans coloration apparente dans l'eau et dans l'alcool, donne les nombres suivants :

|                                      | Trouvé. |       |       | Calculé<br>pour<br>$\text{Co}^1(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$ |
|--------------------------------------|---------|-------|-------|--------------------------------------------------------------------|
| Co . . . . .                         | 33,30   | 33,61 | 33,92 | 33,92                                                              |
| $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$ . . | 56,12   | 55,24 | 56,14 | 56,14                                                              |
| O actif. . .                         | 2,94    | 2,89  | 2,92  | 2,92                                                               |

Bien que le degré d'oxydation brut du cobalt dans ce composé soit égal à  $\text{Co}^3\text{O}^4$ , il me paraît vraisemblable que l'oxyde  $\text{Co}^2\text{O}^3$ , pas plus que tout oxyde salin en général, forme de véritables

A défaut de réactions décisives, je préfère le considérer par analogie avec les cobaltioxalates, dont la coloration verte, comme un cobaltiacétate, comme un protoxyde de cobalt, analogue au cobaltinitrite, au cobalticyanure cobalteux (<sup>28</sup>).

Sa formation, accompagnée d'une condensation d'eau et d'acide acétique, pourrait être symbolisée par le schéma suivant, auquel je n'attache pas la valeur d'une formule de structure



Ainsi, l'oxydation électrolytique de l'acétate de cobalt conduit à la formation passagère d'un acétate de cobalt oxyde instable, qui se réduit spontanément

(<sup>28</sup>) JACKSON et CONEY, *Amer. Chem. J.*, t. XIX, 189

l'acétate de protoxyde de cobalt, dont la formule est celle d'un acétate d'oxyde salin.

OXIDATION DE L'ACÉTATE COBALTEUX PAR LE CHLORE. — Dans son Mémoire sur les cobaltamines, Fremy note notamment que le chlore oxyde l'acétate de cobalt en un dérivé de l'oxyde  $\text{Co}^3\text{O}^4$ , dont il ne donne ni le nom, ni la description (<sup>39</sup>).

La solution concentrée d'acétate cobalteux passe en du rouge au vert, sous l'action du chlore, puis donne par évaporation spontanée des paillettes cristallines noires par réflexion, vertes par transparence. C'est une combinaison de chlorure de cobalt avec le cobaltiacétate cobalteux.

L'acétate de nickel n'est aucunement modifié sous l'influence du chlore.

Préparation. — Dans une partie d'acide acétique à 100°, on fait passer un courant lent de chlore, puis on ajoute peu à peu une demi-partie d'acétate de cobalt en suspension dans l'eau. On filtre, on sature à nouveau de chlore et l'on évapore à l'air libre à 20°.

Après cristallisation, l'eau mère est décantée, puis les cristaux sont étendus sur plaque poreuse. La plus grande partie de ce corps très soluble reste dans l'eau mère riche en chlorure et cristallise confusément. Aussi le rendement en cristaux nets ne dépasse-t-il pas 20% pour 100% d'acétate cobalteux.

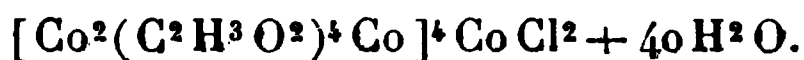
On obtient encore ce composé d'une autre manière, en ajoutant dans l'acide acétique l'acétate amorphe obtenu par électrolyse et dessiccation, puis en l'additionnant de 1/2 de son poids de chlorure de cobalt cristallisé. Par évaporation il se forme des cristaux identiques aux précédents.

---

<sup>39</sup>FREMY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXV, 1852,



*Composition.* — La formule la plus conforme aux analyses de ce composé est la suivante



|                                                    | I.    | II.   | III.  | Calculé.                                                 |
|----------------------------------------------------|-------|-------|-------|----------------------------------------------------------|
| Co .....                                           | 30,51 | 30,36 | 30,42 | 30,65                                                    |
| C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ..... | 38,87 | 37,64 | 38,12 | 37,72                                                    |
| Cl .....                                           | 2,73  | 3,15  | 3,23  | 2,83                                                     |
| O actif .....                                      | 2,40  | 2,42  | 2,35  | 2,55 pour (Co <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ) <sup>4</sup> |

Les échantillons I et II résultent de l'action directe du chlore, l'échantillon III, de l'addition du chlorure de cobalt à l'acétate amorphe.

*Propriétés.* — Le cobaltiacétate chloré de cobalt est une substance vert foncé, très soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'acide acétique, à peu près insoluble dans l'éther et l'acétone et qui ne peut cristalliser qu'au sein de ses eaux mères, c'est-à-dire en présence d'un excès de chlorure de cobalt.

Ses dissolutions aqueuses sont vertes et neutres au tournesol; elles donnent avec les nitrates d'argent et de protoxyde de mercure des précipités blancs de chlorure d'argent et de chlorure mercurieux, tandis que la liqueur filtrée reste verte. Soumises à l'ébullition, elles perdent de l'acide acétique et prennent une coloration brune intense, sans se réduire ni précipiter, même par l'acétate de soude. Par contre, le sulfate d'ammoniaque précipite ces solutions brunes modifiées, comme il précipite l'acétate ferrique de Péan de Saint-Gilles.

Les alcalis bouillants détruisent l'acétate chloré avec précipitation d'hydrate de peroxyde. Mais, lorsqu'on ajoute de la potasse décimormale aux solutions aqueuses froides, on constate qu'il faut, suivant la concentration du liquide, 8<sup>mol</sup> à 10<sup>mol</sup> d'alcali pour obtenir un commencement de précipitation.

Dans une communication antérieure <sup>(10)</sup>, j'ai  
cette raison, envisagé comme un acide ce corps  
Il me paraît plus exact, en raison de la neutra  
dissolutions aqueuses, de le considérer comme  
baltiacétate de protoxyde de cobalt, cristallisé  
de chlorure de cobalt, de même que le cob  
de baryum donne, mieux définie et cristallisée,  
raison  $\text{Co}^2(\text{CAz})^{12}\text{Ba}^3.\text{BaCl}^2 + 16\text{H}^2\text{O}$  <sup>(11)</sup>,  
aussi que le cobaltinitrite cobalteux cristallisé  
de nitrate de cobalt, pour donner le composé



D'ailleurs, l'acétate amorphe obtenu par  
cristallise par addition d'autres chlorures, tels  
de potassium, de baryum, de magnésium, de  
nickel. Il se forme des prismes verts, micro  
difficilement isolables à l'état de pureté.

J'ai pu néanmoins analyser la combinaison  
et constater que ce métal ne s'ajoute pas se  
l'état de chlorure, mais qu'il déplace, dans le cob  
une partie du cobalt basique, pour former le co



analogue au précédent



|                                        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$[\text{Co}^4(\text{C}^2\text{O}^3\text{O}^2)^8\text{NiCo}]^2\text{Ni}$ |
|----------------------------------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Co.....                                | 22,93   | 23,60                                                                                      |
| Ni.....                                | 7,52    | 7,64                                                                                       |
| $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$ ..... | 38,13   | 37,76                                                                                      |
| Cl.....                                | 3,10    | 2,84                                                                                       |
| O actif.....                           | 2,38    | 2,88                                                                                       |

<sup>(10)</sup> COPAUX, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 373.

<sup>(11)</sup> WESELSKY, *Sitz. Akad. Wien.*, t. LX, 1869, p. 261.

OXYDATION DE L'ACÉTATE MANGANEUX PAR LE CHLORE. — L'action intéressante mais complexe du chlore sur l'acétate cobalteux m'a conduit à examiner celle du même réactif sur l'acétate manganoux. Le résultat est net, mais il n'apporte à la réaction précédente qu'un faible élément de comparaison; il se forme simplement de l'acétate manganique, exempt de chlore.

On sait depuis longtemps que les sels de manganèse, en liqueur acétique, sont oxydés par le chlore et le brome et précipitent à l'ébullition de l'hydrate de bioxyde ou plus exactement, ainsi que M. Gorgeu l'a montré, des manganites hydratés de protoxyde de manganèse (<sup>42</sup>). C'est le résultat d'une dissociation de l'acétate manganique, sous l'influence de l'eau et de la chaleur, car j'ai constaté qu'en liqueur froide et concentrée, l'oxydation s'arrête à l'acétate de sesquioxyde de manganèse.

*Préparation.* — Une solution aqueuse à 40 pour 100 d'acétate de protoxyde de manganèse est saturée par un courant de chlore. Le liquide passe d'une coloration rose faible au brun acajou très intense. Lorsqu'on l'additionne de 2<sup>vol</sup> d'acide acétique glacial, il dépose, après quelques heures, de fins cristaux de couleur cannelle, qui constituent, avec un rendement de 65 pour 100 du nombre calculé, l'acétate manganique  $Mn(C^2H^3O^2)^3 + 2H^2O$ .

|                   | Trouvé. | Calculé. |
|-------------------|---------|----------|
| Mn.....           | 20,67   | 20,52    |
| $C^2H^3O^2$ ..... | 65,89   | 66,04    |
| O actif.....      | 2,96    | 2,98     |

Le même sel avait été préparé par Christensen en dissolvant l'hydrate de sesquioxyde de manganèse dans l'acide acétique ou en faisant réagir, sur une solution acétique d'acétate manganoux, une quantité calculée de permanganate de potassium (<sup>43</sup>).

(<sup>42</sup>) GORGEU, *Bull. Soc. Chim.*, t. I, 1889, p. 605.

(<sup>43</sup>) CHRISTENSEN, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XXVII, 1901, p. 321.

Ainsi, le chlore agit sur l'acétate mangai plus simplement que sur l'acétate cobalte forme en acétate de sesquioxyde de manga

ANALYSE DES ACÉTATES. — L'analyse des porte deux difficultés qui ne peuvent être en silence : le dosage du chlore dans les acétates et celui de l'acide acétique dans tous les acétates.

*Dosage du chlore.* — La précipitation du nitrate d'argent de la solution d'acétate chlorure d'argent impur, entraînant un peu de

Il est préférable de précipiter la liqueur avec une lessive de potasse pure, de filtrer l'oxyde, et de verser une solution de nitrate de potasse pour éviter la précipitation au travers du filtre, enfin de précipiter le nitrate d'argent la liqueur rendue nitrique.

*Dosage de l'acide acétique.* — La combustion du corps, si elle eût été complète, m'aurait permis de doser le carbone, donc, l'acide acétique, et, par conséquent, la combinaison. Mais, même par combustion avec le bichromate de potassium, on n'obtient que des résultats inconstants.

J'ai donc opéré en déplaçant l'acide acétique par l'acide phosphorique et titrage de l'acide d'une partie aliquote du liquide distillé.

Les acétates chlorés exigent une précaution particulière.

En effet, l'acide chlorhydrique, libéré par l'acide phosphorique, est oxydé aux dépens du peroxyde de phosphore avec dégagement de composés oxygénés et perte en chlore. Il faut réduire au préalable le peroxyde en gouttes d'une solution phosphorique de chlorure de phosphore puis distiller : une partie de l'acide chlorhydrique avec la totalité de l'acide acétique. Sur le résidu du liquide, l'acidité totale est titrée avec la soude, sur l'autre, l'acide chlorhydrique est déterminé.

H. COPAUX.

de d'argent; la différence représente l'acide

de l'oxygène. — Dans la solution d'acétate, de d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique déplacé par l'oxygène est titré par l'hypochlorite.

#### *Cobaltioxalates.*

de de sesquioxyde de cobalt, fraîchement précipité par hypochlorite de soude, se dissout dans l'acide chlorhydrique donnant un liquide vert, qui se décolore par l'addition d'iodure et dépose de l'oxalate rose de protoxyde

réaction, trouvée par Winkelblech en 1835, le premier, a montré la cause en isolant, en cobaltioxalate de potassium. Lorsqu'on dissout l'hydrate cobaltique, non plus dans l'acide oxalique, mais dans l'oxalate acide de potassium, la liqueur est soluble et cristallisable; on recueille le sel de l'un acide cobaltioxalique complexe, où l'acide est plus précipitable par le chlorure de calcium).

Le sel résulte encore de l'oxydation de l'oxalate de potassium par l'oxygène électrolytique, les alcalis, l'eau oxygénée, les peroxydes métalliques, l'acide acétique ou oxalique (<sup>46</sup>, <sup>47</sup>, <sup>48</sup>). Avant les recherches que je vais décrire, il n'y avait que trois cobaltioxalates alcalins, auxquels leurs

---

WINKELBLECH, *Ann. Liebig*, t. XIII, 1835, p. 148.

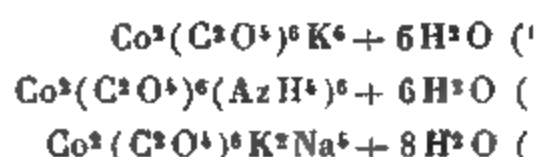
WINKELBLECH, *Bericht.*, t. XIX, 1886, p. 3101.

WINKELBLECH, *Journ. Chem. Soc.*, t. LIX, 1891, p. 760.

WINKELBLECH et PICKERSGILL, *Zeit. anorg. Chem.*, t. IV, 1893,

WINKELBLECH, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XI, 1895, p. 1; *Studier over Cobaltioxalater*, Copenhague, 1899.

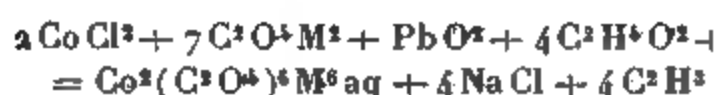
auteurs attribuaient pour formules



La première et la troisième formule quant à l'hydratation.

*Préparation.* — De tous les oxydants, proposé par Sørensen, est le mé de plomb et d'acide acétique (48).

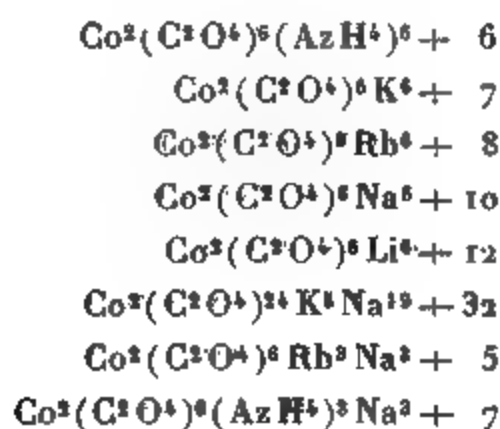
On ajoute au chlorure de cobalt un d'oxalate alcalin, en excès suffisant pour l'ébullition l'oxalate cobalteux précipité on refroidit vers 40°. On verse les quantités et d'acide acétique requises par la réaction



Enfin, on agite violemment et l'on filtre.

La liqueur vert bleuâtre est précipitée. Le produit est redissous dans l'eau et purifié par évaporation sur l'acide sulfurique et de préférence.

C'est ainsi que j'ai préparé la série suivante



*Sel d'ammonium*  $\text{Co}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^6(\text{AzH}^4)^6$

Le cobaltioxalate d'ammonium est un sel comme tous ses congénères, et facile à préparer.

de chlorure d'argent; la différence re acétique.

*Dosage de l'oxygène.* — Dans la sol additionnée d'iodure de potassium et e drique, l'iode déplacé par l'oxygène est sulfite de soude.

#### *Cobaltioxalates.*

L'hydrate de sesquioxyde de cobalt, fr pité par l'hypochlorite de soude, se diss oxalique en donnant un liquide vert, qui simple abandon et dépose de l'oxalate ros de cobalt.

De cette réaction, trouvée par Winke Kehrman, le premier, a montré la caus 1886, le cobaltioxalate de potassium. Lo en effet l'hydrate cobaltique, non plus d lique, mais dans l'oxalate acide de potas verte est stable et cristallisable; on rec potassium d'un acide cobaltioxalique comp oxalique n'est plus précipitable par le c cium (<sup>44</sup>, <sup>45</sup>).

Le même sel résulte encore de l'oxyda double cobaltopotassique par l'oxygène él hypochlorites alcalins, l'eau oxygénée, les p liques additionnés d'acide acétique ou oxal

En somme, avant les recherches que je avait été isolé trois cobaltioxalates alcalins

(<sup>44</sup>) WINKELBLECH, *Ann. Liebig*, t. XIII, 1835, p

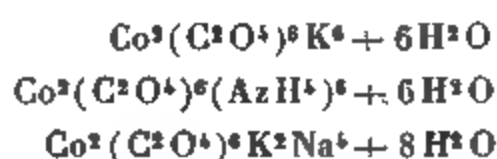
(<sup>45</sup>) KEHRMANN, *Bericht.*, t. XIX, 1886, p. 3101.

(<sup>46</sup>) MARSHALL, *Journ. Chem. Soc.*, t. LX, 1891

(<sup>47</sup>) KEHRMANN et PICKERSGILL, *Zeit. anorg. C* p. 133.

(<sup>48</sup>) SØRENSEN, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XI, 1895, *Kobaltidoxalater*, Copenhague, 1899.

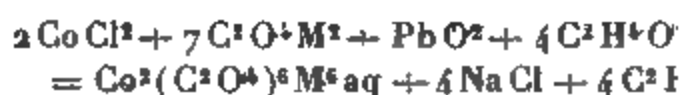
RECHERCHES SUR LE COBALT ET  
auteurs attribuaient pour formules



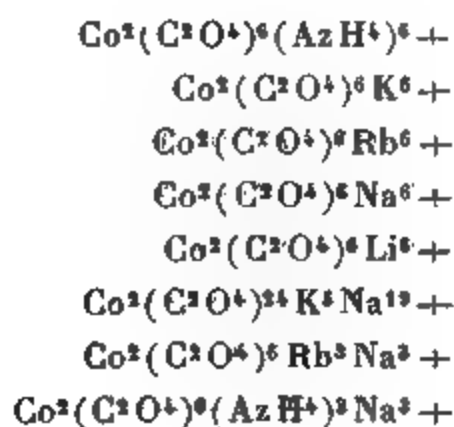
La première et la troisième forme quant à l'hydratation.

*Préparation.* — De tous les oxydes, proposé par Sørensen, est le n de plomb et d'acide acétique (<sup>18</sup>).

On ajoute au chlorure de cobalt 1 d'oxalate alcalin, en excès suffisant l'ébullition l'oxalate cobalteux précip on refroidit vers 40°. On verse les qu et d'acide acétique requises par la réac



Enfin, on agite violemment et l'on f  
La liqueur vert bleuâtre est précip produit est redissous dans l'eau et pu sation sur l'acide sulfurique et de préf C'est ainsi que j'ai préparé la série :



*Sel d'ammonium*  $\text{Co}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^6(\text{A}$   
Le cobaltioxalate d'ammonium est comme tous ses congénères, et facile à



de chlorure d'argent; la différence rep acétique.

*Dosage de l'oxygène.* — Dans la sol additionnée d'iodure de potassium et d drique, l'iode déplacé par l'oxygène est t sulfite de soude.

#### *Cobaltioxalates.*

L'hydrate de sesquioxyde de cobalt, frai pité par l'hypochlorite de soude, se disso oxalique en donnant un liquide vert, qui simple abandon et dépose de l'oxalate ros de cobalt.

De cette réaction, trouvée par Winkel Kehrmann, le premier, a montré la cause 1886, le cobaltioxalate de potassium. Lor en effet l'hydrate cobaltique, non plus de lique, mais dans l'oxalate acide de potass verte est stable et cristallisable; on rect potassium d'un acide cobaltioxalique comp oxalique n'est plus précipitable par le cl cium (<sup>44</sup>, <sup>45</sup>).

Le même sel résulte encore de l'oxydat double cobaltopotassique par l'oxygène éle hypochlorites alcalins, l'eau oxygénée, les p liques additionnés d'acide acétique ou oxali

En somme, avant les recherches que je avait été isolé trois cobaltioxalates alcalins

(<sup>44</sup>) WINKELBLECH, *Ann. Liebig*, t. XIII, 1835, p.

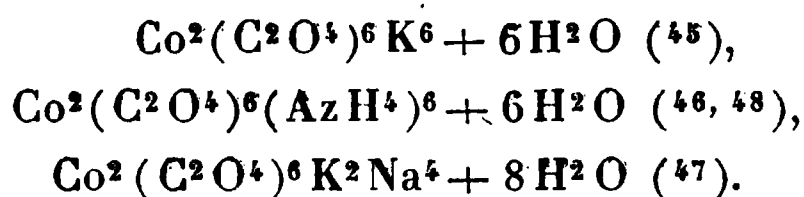
(<sup>45</sup>) KEHRMANN, *Bericht.*, t. XIX, 1886, p. 3101.

(<sup>46</sup>) MARSHALL, *Journ. Chem. Soc.*, t. LIX, 1891,

(<sup>47</sup>) KEHRMANN et PICKERSGILL, *Zeit. anorg. C* p. 133.

(<sup>48</sup>) SØRENSEN, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XI, 1895, *Kobaltidoxalater*, Copenhagen, 1899.

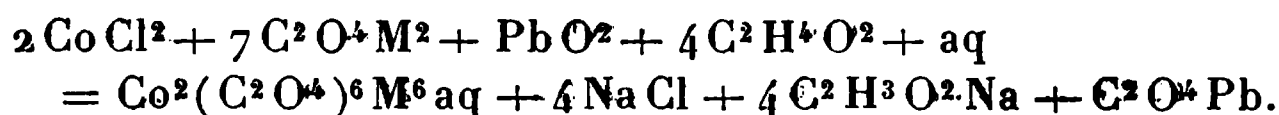
auteurs attribuaient pour formules



La première et la troisième formules sont inexactes, quant à l'hydratation.

*Préparation.* — De tous les oxydants, le plus avantageux, proposé par Sørensen, est le mélange de bioxyde de plomb et d'acide acétique (48).

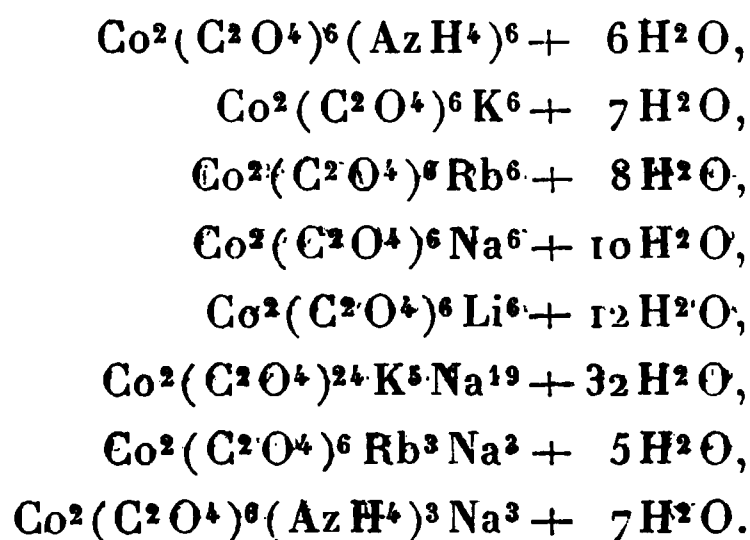
On ajoute au chlorure de cobalt une liqueur saturée d'oxalate alcalin, en excès suffisant pour redissoudre à l'ébullition l'oxalate cobalteux précipité d'abord, puis on refroidit vers 40°. On verse les quantités d'oxyde pur et d'acide acétique requises par la réaction suivante :



Enfin, on agite violemment et l'on filtre.

La liqueur vert bleuâtre est précipitée par l'alcool; le produit est redissous dans l'eau et purifié par recristallisation sur l'acide sulfurique et de préférence dans le vide.

C'est ainsi que j'ai préparé la série suivante :



*Sel d'ammonium*  $\text{Co}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^6(\text{AzH}^4)^6 + 6\text{H}^2\text{O}$ . — Le cobaltioxalate d'ammonium est un sel vert foncé, comme tous ses congénères, et facile à préparer, en raison

de chlorure d'argent; la différence est acétique.

*Dosage de l'oxygène.* — Dans la solution additionnée d'iodure de potassium et d'acide sulfurique, l'iode déplacé par l'oxygène est titré par le sulfite de soude.

#### *Cobaltioxalates.*

L'hydrate de sesquioxyde de cobalt, traité par l'hypochlorite de soude, se dissout dans l'acide oxalique en donnant un liquide vert, qui, par simple abandon et dépôt de l'oxalate rose de cobalt.

De cette réaction, trouvée par Winkler et Kehrman, le premier, a montré la cause en 1886, le cobaltioxalate de potassium. Lors de la réaction en effet l'hydrate cobaltique, non plus dissous, mais dans l'oxalate acide de potassium, est stable et cristallisable; on recueille le cobalt par le potassium d'un acide cobaltioxalique complexe; l'oxalique n'est plus précipitable par le calcium (<sup>44</sup>, <sup>45</sup>).

Le même sel résulte encore de l'oxydation double cobaltopotassique par l'oxygène et l'hypochlorites alcalins, l'eau oxygénée, les liquides additionnés d'acide acétique ou oxalique.

En somme, avant les recherches que je venais de faire, avait été isolé trois cobaltioxalates alcalins:

(<sup>44</sup>) WINKELBLECH, *Ann. Liebig*, t. XIII, 1835, p. 101.

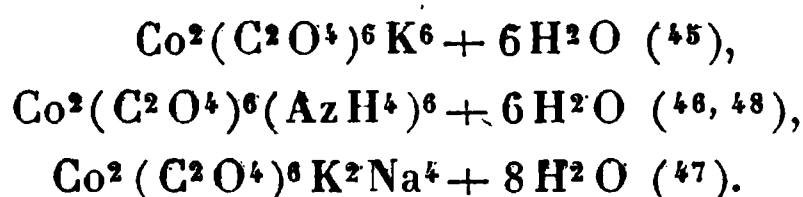
(<sup>45</sup>) KEHRMANN, *Bericht.*, t. XIX, 1886, p. 3101.

(<sup>46</sup>) MARSHALL, *Journ. Chem. Soc.*, t. LIX, 1891, p. 101.

(<sup>47</sup>) KEHRMANN et PICKERSGILL, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XI, 1895, p. 133.

(<sup>48</sup>) SØRENSEN, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XI, 1895, p. 133. *Kobaltidoxalater*, Copenhague, 1899.

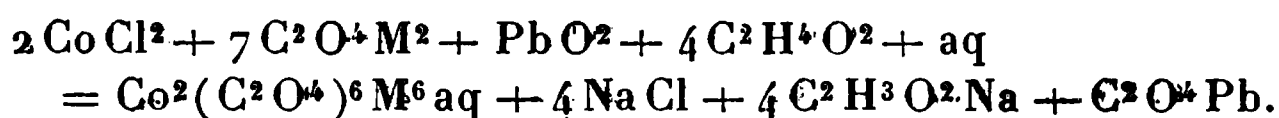
auteurs attribuaient pour formules



La première et la troisième formules sont inexactes, quant à l'hydratation.

*Préparation.* — De tous les oxydants, le plus avantageux, proposé par Sørensen, est le mélange de bioxyde de plomb et d'acide acétique (48).

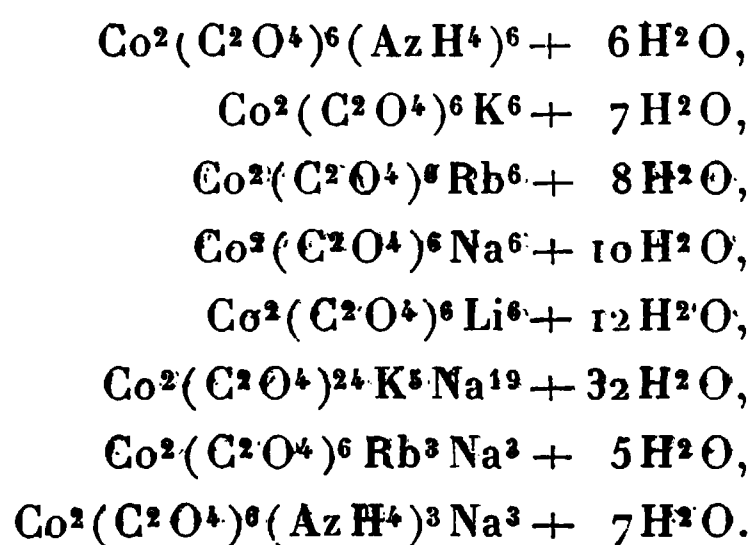
On ajoute au chlorure de cobalt une liqueur saturée d'oxalate alcalin, en excès suffisant pour redissoudre à l'ébullition l'oxalate cobalteux précipité d'abord, puis on refroidit vers 40°. On verse les quantités d'oxyde pur et d'acide acétique requises par la réaction suivante :



Enfin, on agite violemment et l'on filtre.

La liqueur vert bleuâtre est précipitée par l'alcool; le produit est redissous dans l'eau et purifié par recristallisation sur l'acide sulfurique et de préférence dans le vide.

C'est ainsi que j'ai préparé la série suivante :



*Sel d'ammonium*  $\text{Co}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^6(\text{AzH}^4)^6 + 6\text{H}^2\text{O}$ . — Le cobaltioxalate d'ammonium est un sel vert foncé, comme tous ses congénères, et facile à préparer, en raison

de chlorure d'argent; la différence restait acétique.

*Dosage de l'oxygène.* — Dans la solution additionnée d'iodure de potassium et d'acide sulfurique, l'iode déplacé par l'oxygène est précipité par le sulfite de soude.

#### *Cobaltioxalates.*

L'hydrate de sesquioxyde de cobalt, frappé par l'hypochlorite de soude, se dissout dans l'acide oxalique en donnant un liquide vert, qui, par simple abandon et dépôt de l'oxalate rose de cobalt.

De cette réaction, trouvée par Winkel Kehrman, le premier, a montré la cause en 1886, le cobaltioxalate de potassium. Lors de l'essai en effet l'hydrate cobaltique, non plus dissous dans l'acide, mais dans l'oxalate acide de potassium, la solution verte est stable et cristallisable; on recueille un sel de potassium d'un acide cobaltioxalique composé de cobalt et d'oxalate; l'oxalate n'est plus précipitable par le carbonate de calcium (<sup>44</sup>, <sup>45</sup>).

Le même sel résulte encore de l'oxydation du cobalt double cobaltopotassique par l'oxygène élémentaire, les hypochlorites alcalins, l'eau oxygénée, les persulfates alcalins additionnés d'acide acétique ou oxalique.

En somme, avant les recherches que je venais de faire, j'avais été isolé trois cobaltioxalates alcalins

(<sup>44</sup>) WINKELBLECH, *Ann. Liebig*, t. XIII, 1835, p. 101.

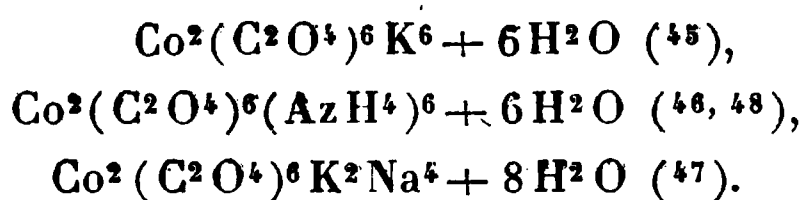
(<sup>45</sup>) KEHRMANN, *Bericht.*, t. XIX, 1886, p. 3101.

(<sup>46</sup>) MARSHALL, *Journ. Chem. Soc.*, t. LIX, 1891, p. 101.

(<sup>47</sup>) KEHRMANN et PICKERSGILL, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XI, 1895, p. 133.

(<sup>48</sup>) SØRENSEN, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XI, 1895, p. 133. *Kobaltidoxalater*, Copenhague, 1899.

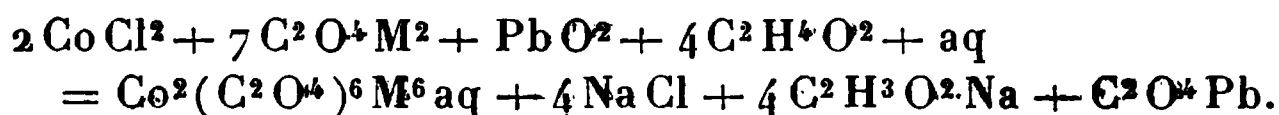
auteurs attribuaient pour formules



La première et la troisième formules sont inexactes, quant à l'hydratation.

*Préparation.* — De tous les oxydants, le plus avantageux, proposé par Sørensen, est le mélange de bioxyde de plomb et d'acide acétique (48).

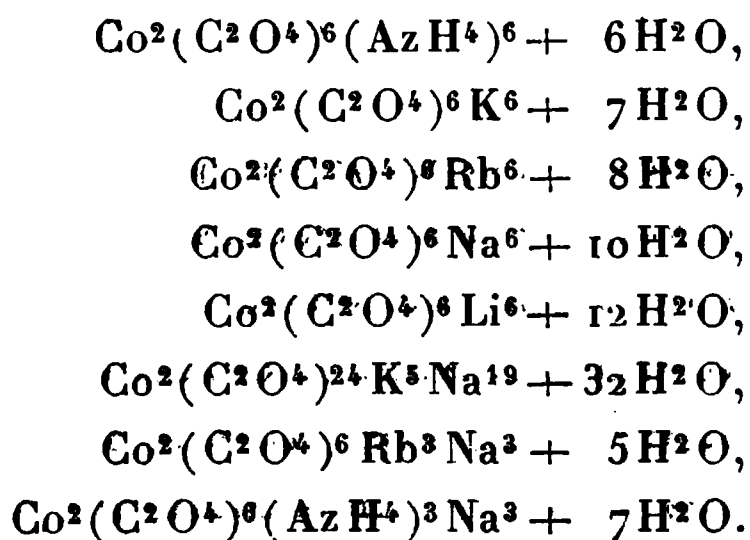
On ajoute au chlorure de cobalt une liqueur saturée d'oxalate alcalin, en excès suffisant pour redissoudre à l'ébullition l'oxalate cobalteux précipité d'abord, puis on refroidit vers 40°. On verse les quantités d'oxyde pur et d'acide acétique requises par la réaction suivante :



Enfin, on agite violemment et l'on filtre.

La liqueur vert bleuâtre est précipitée par l'alcool; le produit est redissous dans l'eau et purifié par recristallisation sur l'acide sulfurique et de préférence dans le vide.

C'est ainsi que j'ai préparé la série suivante :



*Sel d'ammonium*  $\text{Co}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^6(\text{AzH}^4)^6 + 6\text{H}^2\text{O}$ . —

Le cobaltioxalate d'ammonium est un sel vert foncé, comme tous ses congénères, et facile à préparer, en raison

de la solubilité de l'oxalate cobaltique, soluble dans l'eau, il est reprécipité incomplètement, à l'état de goussier, par refroidissement. Il est clinorhombique.

|              | Co.   | C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . |
|--------------|-------|---------------------------------|
| Trouvé.....  | 13,83 | 61,23                           |
| Calculé..... | 13,68 | 61,25                           |

*Sel de potassium*  $\text{Co}^2(\text{C}^2\text{O}^4)$   
La grande solubilité de l'oxalate de potassium favorise la formation de ce sel qui, cristallin, est le plus facile à obtenir. Il est triclinique, renferme  $7\text{H}^2\text{O}$  et ne fond toujours écrit, mais il retient son eau et ne l'abandonne qu'au rouge.

|              | Co.   | C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . |
|--------------|-------|---------------------------------|
| Trouvé.....  | 11,61 | 52,55                           |
| Calculé..... | 11,72 | 52,48                           |

*Sel de rubidium*  $\text{Co}^2(\text{C}^2\text{O}^4)$   
Plus facile à obtenir que le précédent, les prismes de 1<sup>cm</sup> de côté, le sel de rubidium est clinorhombique.

|              | Co.  | C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . |
|--------------|------|---------------------------------|
| Trouvé.....  | 9,34 | 40,53                           |
| Calculé..... | 9,06 | 40,54                           |

*Sel de sodium*  $\text{Co}^2(\text{C}^2\text{O}^4)\text{Na}^2$   
En raison du grand volume d'eau nécessaire pour dissoudre l'oxalate peu soluble de soude, on ne peut pas préparer l'oxalate cobaltosodique. Aussi le sel est-il assez difficile à préparer. Un sel stable et très soluble, clinorhombique, abandonne son eau bien plus facilement que le

|              | CO.   | C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . |
|--------------|-------|---------------------------------|
| Trouvé.....  | 12,30 | 54,72                           |
| Calculé..... | 12,24 | 54,77                           |

# RECHERCHES SUR LE COBALT ET

*Sel de lithium*  $\text{Co}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^6\text{Li}^6 + 12\text{H}^1$   
 difficultés sont encore plus grandes dans  
 cobaltioxalate de lithium et je n'ai pu c  
 des cristaux suffisamment purs et volu  
 triclinique, très soluble :

|              |                          |
|--------------|--------------------------|
|              | $\text{C}^2\text{O}^4$ . |
| Trouvé.....  | 58,04                    |
| Calculé..... | 58,39                    |

## *Sel double de potassium et sodium*



— On mélange, en dissolution, une par  
 late de potassium et trois parties de sel  
 précipitation par l'alcool, le produit, res  
 cristallise, par concentration, en trapéz  
 biques, d'un aspect très particulier. Le  
 gulier des métaux alcalins est cepen  
 répond aux résultats analytiques :

|              |       |                          |      |
|--------------|-------|--------------------------|------|
|              | Co.   | $\text{C}^2\text{O}^4$ . | K.   |
| Trouvé.....  | 12,50 | 56,09                    | 5,05 |
| Calculé..... | 12,47 | 55,69                    | 5,14 |

## *Sel double de rubidium et sodium*



— Un mélange des sels simples, évap.  
 abandonne le sel double en gros cris  
 biques :

|             |       |                          |       |
|-------------|-------|--------------------------|-------|
|             | Co.   | $\text{C}^2\text{O}^4$ . | Rb.   |
| Trouvé....  | 11,41 | 49,94                    | 24,18 |
| Calculé.... | 11,12 | 49,75                    | 24,14 |

## *Sel double d'ammonium et sodium*



— Cristaux clinorhombiques, obtenus d



que les précédents :

|             | Co    | C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . |
|-------------|-------|---------------------------------|
| Trouvé....  | 13,34 | 58,84                           |
| Calculé.... | 13,18 | 58,99                           |

*Analyse des cobaltioxalates.*

dosé dans ces sels par électrolyse additionnée d'oxalate d'ammonia

Acide oxalique. Le sel étant dissous dans l'eau bouillante il reste de l'oxyde insoluble, et qu'on lave avec une solution de l'acide oxalique contenu dans l'acide sulfurique et titré par le per

Alcalis. L'ammoniac se dose par le chlorure de cobalt. Pour le potassium et le rubidium on précipite par le carbonate d'ammonium, on convertit par calcination en un nitrate et de carbonates alcalins. On reprend par l'acide chlorhydrique et l'on précipite par l'acide sulfurique. Dans le cas du sodium, après l'addition de l'acide sulfurique le cobalt est éliminé par le sulfure d'ammonium, le sodium est pesé à l'état de sulfate.

Eau. Pour comparer les oxalates de cobalt avec ceux de fer, d'aluminium et de magnésium, on détermine rigoureusement leur composition.

Deux sels d'une même base forment des systèmes cristallins différents. Le premier,  $\text{Co}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}^6$ , aq. et  $\text{Al}^3(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}^9$ , aq. aussi différer par l'hydratation; le premier, 7<sup>mol</sup>, le second, 6<sup>mol</sup> d'eau. Les sels de cobalt et d'aluminium ont la même forme cristalline, cubique, pour  $\text{Co}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{Na}^6$ , aq. et  $\text{Al}^3(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{Na}^9$ , aq. A moins d'isomorphisme, ils auront la même forme, l'un et l'autre contiennent

Or, s'il est impossible de se tr

ou la dissemblance de deux formes non prévenu commettra bien 1 de 1<sup>mol</sup> d'eau. En pareil cas, la excellent guide de l'analyse et c'est m'ont été communiquées par M. rectifier l'hydratation du cobalt des aluminosulphates et chromosulphate lithium.

L'eau est dosée par calcination tion dans un tube taré. 1<sup>er</sup> de d'oxyde de cuivre sec, est placé d diamètre et 15<sup>cm</sup> à 20<sup>cm</sup> de longueur extrémités. On chauffe progressivement et l'on recueille l'eau dans un tube

Dans le cas du sel ammoniacal, totale recueillie, celle qui résulte l'ammoniac.

*Propriétés générales.* — Les sels vert foncé bleuâtre, polychromes décomposés à sec vers 150°, avec nique. Ils se conservent indéfiniment lorsqu'ils sont bien purs et se dissolvent dans l'eau. Leurs dissolutions étendues lentement à froid, immédiatement l'oxalate rose de protoxyde. Fraîchement précipitent pas par le chlorure montre bien la dissimulation de caractère complexe des cobaltosels décomposent immédiatement, à froid, en éliminant un précipité baryum les précipite à l'état d'extrêmement volumineux, renferme potassium en proportions variables

*nison des oxalates complexes de cobalt,  
l'aluminium, de chrome et de fer.*

m, le chrome et le fer forment des oxalates plus stables, plus nombreux que ceux de nous depuis longtemps déjà. En 1900, ff a publié, sur leur composition et leurs lines, une étude très complète (<sup>18</sup>), d'où ils correspondant aux miens, pour les ras- en un même tableau :

| Cobalt<br>$\text{Co}^{2+}(\text{C}^{2-}\text{O}^{4-})^6 \dots$ | Aluminium<br>$\text{Al}^{3+}(\text{C}^{2-}\text{O}^{4-})^6 \dots$ |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| $\text{H}^+ + 6\text{H}^2\text{O}$                             | $(\text{AzH}^+)^6 + 6\text{H}^2\text{O}$                          |
| $\text{K}^+ + 7\text{H}^2\text{O}$                             | $\text{K}^+ + 6\text{H}^2\text{O}$                                |
| $\text{Rb}^+ + 8\text{H}^2\text{O}$                            | $\text{Rb}^+ + 6\text{H}^2\text{O}$                               |
| $\text{Na}^+ + 10\text{H}^2\text{O}$                           | $\text{Na}^+ + 10\text{H}^2\text{O}$                              |
| $\text{Li}^+ + 12\text{H}^2\text{O}$                           | $\text{Li}^+ + 12\text{H}^2\text{O}$                              |
| $\text{Ca}^{2+} + 32\text{H}^2\text{O}$                        | $\text{K}^+\text{Na}^{19} + 32\text{H}^2\text{O}$                 |
| $\text{Na}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$                            | $\text{Rb}^+\text{Na}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$                    |
| $\text{Na}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$                            | $(\text{AzH}^+)^3\text{Na}^2 + 7\text{H}^2\text{O}$               |
| Chrome<br>$\text{Cr}^{3+}(\text{C}^{2-}\text{O}^{4-})^6 \dots$ | Fer<br>$\text{Fe}^{2+}(\text{C}^{2-}\text{O}^{4-})^6 \dots$       |
| $\text{H}^+ + \text{H}^2\text{O}$                              | $(\text{AzH}^+)^6 + 6\text{H}^2\text{O}$                          |
| $\text{K}^+ + 6\text{H}^2\text{O}$                             | $\text{K}^+ + 6\text{H}^2\text{O}$                                |
| $\text{Rb}^+ + 6\text{H}^2\text{O}$                            | $\text{Rb}^+ + 6\text{H}^2\text{O}$                               |
| $\text{Na}^+ + 10\text{H}^2\text{O}$                           | $\text{Na}^+ + 10\text{H}^2\text{O}$                              |
| $\text{Li}^+ + 12\text{H}^2\text{O}$                           | $\text{Li}^+ + 9\text{H}^2\text{O}$                               |
| $\text{Ca}^{2+} + 32\text{H}^2\text{O}$                        | $\text{K}^+\text{Na}$                                             |
| $\text{Na}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$                            | $\text{Rb}^+\text{Na}$                                            |
| $\text{Na}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$                            | $(\text{AzH}^+)^3\text{Na}^2 + 7\text{H}^2\text{O}$               |

concerne le système cristallin, je me bornerai as les sels de même composition sont entière- phes, que leurs angles diffèrent en général 1°, tandis qu'au contraire les sels de compo-

sition différente ont des formes cristallines différentes, sans aucune exception.

Ce Tableau met en évidence quelques observations :

1° Dans la série des sesquioxydoxalates, le cobalt tient une place à part, en ce que ses sels d'ammonium, de potassium et de rubidium diffèrent entre eux par l'hydratation ;

2° Il n'existe que deux genres de sels rigoureusement communs aux quatre métaux : ceux d'ammonium et de sodium ;

3° Enfin, le cobalt s'éloigne du fer pour se rapprocher du chrome et surtout de l'aluminium.

*Volumes moléculaires des sesquioxydoxalates.* — La similitude imprévue du cobalt et de l'aluminium s'affirme encore davantage dans la comparaison des volumes moléculaires des oxalates complexes.

On entend par volume moléculaire d'un sel le quotient de son poids moléculaire par sa densité. Je mesure la densité par perte de poids, dans la benzine, d'un cristal placé dans un petit panier de platine, suspendu par un cheveu. Voici les résultats obtenus sur les oxalates isomorphes, les seuls qui soient à comparer :

|                                | Cobalt. | Alu-<br>minium. | Chrome. | Fer. |
|--------------------------------|---------|-----------------|---------|------|
| Sel de Az H <sup>+</sup> ..... | 478     | 478             | 484     | 492  |
| » de Na .....                  | 487     | 486             | 500     | 499  |
| » de K — Na.....               | 464     | 463             | 472     | »    |
| » de Rb — Na....               | 446     | 447             | »       | »    |
| » de Az H <sup>+</sup> — Na..  | 495     | 494             | 498     | 502  |

L'accord entre le cobalt et l'aluminium est exact à  $\frac{1}{500}$  près.

Or, l'observation des propriétés les plus générales du cobalt et de l'aluminium ne s'accorde pas avec un rapprochement aussi étroit.

Considéré à l'état métallique, le cobalt est dense, réfrac-

re, peu conducteur, magnétique; l'aluminium est léger, facilement fusible, très conducteur, non magnétique. J'observe en passant que, trompés par le langage, nous confondons souvent les propriétés du métal avec celles de l'élément chimique; qu'entre le métal, agrégation particulière d'atomes, et l'atome élémentaire insaisissable, tel que nous le concevons et l'introduisons dans nos formules, existe une grande différence, bien que nous les désignions tous deux par le même nom.

Il n'en est pas moins vrai que, par ses propriétés vraiment élémentaires, le cobalt est autrement voisin du fer que de l'aluminium : par le poids atomique, par la chaleur de combinaison, la stabilité des composés, par la existence dans les météorites, qui ne renferment pas d'aluminium.

A vrai dire, les caractères des cobaltioxalates et des aluminioxalates, sels complexes, doivent être rapportés aux radicaux  $\text{Co}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^0$ ,  $\text{Al}^3(\text{C}^2\text{O}^4)^0$ , et non pas au cobalt à l'aluminium. Mais pourquoi le radical  $\text{Co}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^0$  est-il plus analogue à  $\text{Al}^3(\text{C}^2\text{O}^4)^0$  qu'à  $\text{Fe}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^0$ , bien qu'il existe moins de ressemblance entre Co et Al qu'entre Co et Fe? Je ne crois pas que la physique moléculaire puisse actuellement résoudre une semblable question.

#### RÉSUMÉ.

Les recherches expérimentales que je viens d'exposer ont donné trois genres de résultats.

Les premiers concernent la chimie analytique du cobalt et du nickel; les seconds, les propriétés physiques de ces deux métaux. Les derniers se rapportent uniquement aux sels de sesquioxyde de cobalt.

**1. Résultats analytiques.** — J'ai décrit les meilleurs moyens qualitatifs d'apprécier la pureté des sels de cobalt et de nickel et particulièrement de retrouver des traces de l'un des éléments dans un grand excès de l'autre.

Il est facile de découvrir des dix-millièmes de cobalt dans le nickel par le nitroso- $\beta$ -naphthol d'Ilinski et von Knorre, mais la recherche inverse de traces de nickel dans le cobalt est un problème plus délicat.

Aucun procédé connu ne m'ayant donné de résultats suffisamment précis, j'ai adopté la méthode suivante. La liqueur cyanurée des métaux est oxydée par l'hypochlorite de soude; après avoir recueilli le précipité de peroxyde renfermant tout le nickel avec un peu de cobalt, je le redissous dans l'acide chlorhydrique, puis j'examine sa dissolution par photographie du spectre d'étincelles. En opérant ainsi, j'ai pu retrouver quelques dix-millièmes de nickel dans du cobalt.

Au point de vue quantitatif, malgré le nombre considérable de travaux traitant de l'analyse du cobalt et du nickel, la séparation de ces deux métaux était assez mal résolue en pratique pour qu'il m'ait fallu en reprendre l'étude.

Je me suis arrêté à la méthode de précipitation par le nitrite de potassium. En m'inspirant de cette observation que, pour isoler un sel dissociable, il faut opérer en présence d'un excès des produits de sa dissociation, je précipite le cobalt par un mélange convenable d'acide nitrique et de nitrite de potassium, afin de libérer un excès d'acide nitreux. Dans ces conditions, la méthode, très bonne en principe, acquiert une sûreté d'exécution qui lui faisait jusqu'à présent défaut.

Appuyé sur ces préliminaires, j'ai décrit les analyses du cobalt commercial en cubes et de l'asbolane de la Nouvelle-Calédonie, origine actuelle de tout le cobalt industriel.

2. *Étude des métaux. Purification.* — En ce qui concerne le cobalt et le nickel métalliques, dont les propriétés physiques étaient l'un des principaux objets de mon travail, j'ai adopté pour leur purification préalable des méthodes antérieurement connues; mais en les appli-

le telle sorte qu'elles permettent d'opérer sur plusieurs grammes de matière.

Le cobalt, j'ai étudié trois procédés différents : 1° précipitation à l'état de cobaltinitrite de potassium ; 2° précipitation du chlorure par l'éther saturé de gaz carbonique ; 3° conversion en chlorure purpuréocobalté. Les deux premières méthodes ont l'avantage de donner un rendement illimité ; la troisième, inférieure en rendement, l'emporte sur les deux autres pour la pureté du produit obtenu.

Le nickel, après avoir éliminé le cobalt à l'état de cobaltinitrite de potassium, je précipite le métal sous la forme de chlorure ammoniacal  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{AzH}_3$ , insoluble dans l'ammoniaque saturée de chlorhydrate d'ammonium.

Cobalt et le nickel, ainsi débarrassés de métaux étrangers, sont amenés à l'état d'oxalates de protoxydes, puis transformés en mousses métalliques, par calcination dans une atmosphère d'hydrogène.

Conclusion. — La fusion du cobalt et du nickel est une opération délicate. Opérée sans précautions particulières, elle compromet facilement tout le travail antérieur de purification et c'est ici que j'ai rencontré les plus grandes difficultés matérielles de tout mon travail.

Fusion des deux métaux, soit au chalumeau oxyhydrogène, soit, moins commodément, mais avec une pureté plus grande, au four de Fletcher, dans un creuset d'alumine de chaux pur, et sous un courant d'hydrogène. Les métaux renfermaient en définitive  $\frac{1}{2000}$  à  $\frac{1}{4000}$  de métaux étrangers.

Propriétés physiques. — Les propriétés physiques du cobalt, malgré certains nombres erronés, conservés par erreur dans la littérature chimique, étaient en somme bien connues. Celles du cobalt, au contraire, sauf la densité spécifique, étaient fort incertaines et deux

d'entre elles, le point de fusion et la conductibilité électrique, à peu près ignorées, malgré leur importance.

Mes mesures montrent que la similitude physique du cobalt et du nickel est aussi grande que leur similitude chimique. Cependant, le cobalt est un peu plus dur, plus tenace, plus réfractaire et aussi plus conducteur que le nickel :

|         | Densité<br>à 15°. | Dureté. | Point<br>de<br>fusion. | Chaleur<br>spécifique<br>de<br>20° à 100°. | Résistivité<br>électrique<br>à 0°. | Coefficient<br>de temp.<br>de 0° à 20°. | Charge<br>de<br>rupture. |
|---------|-------------------|---------|------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|
| Cobalt. | 8,8               | 5,5     | 1530°                  | 0,104                                      | 5,5                                | 0,0055                                  | 50                       |
| Nickel. | 8,8               | 3,5     | 1470°                  | 0,108                                      | 6,4                                | 0,0061                                  | 42                       |

*Étude des sels de sesquioxyde de cobalt.* — Dans la série des sels de sesquioxyde de cobalt, corps de stabilité généralement faible, j'ai d'abord examiné les sels normaux.

Le sulfate cobaltique,  $\text{Co}^2(\text{SO}^4)^3 + 18\text{H}^2\text{O}$ , beau sel bleu finement cristallisé, décomposable par la chaleur et par l'humidité, se forme par oxydation électrolytique du sulfate cobalteux.

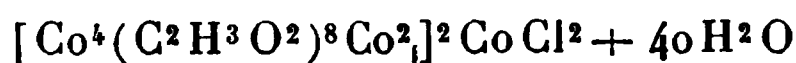
J'ai montré comment en présence d'un excès de sulfate cobalteux et d'acide sulfurique, produits de la dissociation du sulfate cobaltique, la préparation primitive et irrégulière de Marshall réussissait à coup sûr.

De la même manière, j'ai obtenu le séléniate cobaltique inconnu jusqu'ici.

Aux sels cobaltiques complexes, forme plus stable des composés de sesquioxyde de cobalt, j'ai ajouté de nouveaux termes.

Ainsi, par oxydation électrolytique de l'acétate cobalteux, j'ai obtenu le cobaltiacétate de protoxyde de cobalt  $\text{Co}^4(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^{10}\text{Co}^2\text{O} + 5\text{H}^2\text{O}$ , sel amorphe, très soluble dans l'eau.

Dans l'action du chlore sur l'acétate cobalteux, j'ai isolé le cobaltiacétate chloré de protoxyde de cobalt





écrivé

[Co<sup>2+</sup>(C<sup>2-</sup>H<sup>3-</sup>

stallisés, ver  
ables par leu  
mment, l'ac  
manganeux  
ple l'acétate

MI

dans une é  
ltioxalates a  
:

Co<sup>2+</sup>(C  
Co<sup>2+</sup>(C  
Co<sup>2+</sup>(C  
Co<sup>2+</sup>(C  
Co<sup>3+</sup>(C  
Co<sup>2+</sup>(C  
Co<sup>2+</sup>(C

abaltioxalates  
in vert diche  
s rattachent  
nium, analo  
termination  
lates isomorj

---

# TABLE DES MATIÈRES,

TOME VI (8<sup>e</sup> SÉRIE).

|                                                                                                                              |  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| ce au contact. Pression et cohérence ; par<br>BLANC ( <i>suite</i> ).....                                                    |  |
| res sur quelques combinaisons du platine ; par<br>URICE BLONDEL.....                                                         |  |
| erméabilité aux gaz des substances vitreuses ; par<br>RTHELOT.....                                                           |  |
| vases de silice ou quartz fondu : leur emploi en<br>e, leur perméabilité (premier Mémoire) ; par<br>RTHELOT.....             |  |
| ilité des vases de verre (deuxième Mémoire) ; par<br>RTHELOT.....                                                            |  |
| nes sur la combinaison chimique. Sur l'emploi du<br>haud et froid dans l'étude des réactions chimiques ;<br>. BERTHELOT..... |  |
| ices de contrôle ; par M. BERTHELOT.....                                                                                     |  |
| du cyclohexane ; par M. L. BRUNEL.....                                                                                       |  |
| iques reactions fournies par les hydrures alcalins<br>dino-terreux ; par M. HENRI MOISSAN.....                               |  |
| l'une trace d'eau sur la décomposition des hydrures<br>s par l'anhydride carbonique et l'acétylène ; par<br>NRI MOISSAN..... |  |
| hes sur le sesquioxyde de fer ; par M. P. Nico-<br>l.....                                                                    |  |
| détermination quantitative de l'arsenic à l'état de<br>rséniate magnésien ; par M. JUAN FAGES VIRGILI...                     |  |



٢٥

٢٥

Lès **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** formeront désormais des Séries décennales.

Il sera fait, pour chaque Série, une *Table analytique* spéciale.

La *huitième Série* a commencé avec l'année 1904.

Rien n'est d'ailleurs modifié aux conditions de la publication.

---

## CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent *le premier* de chaque mois, avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

|                                                                            |        |
|----------------------------------------------------------------------------|--------|
| Paris.....                                                                 | 30 fr. |
| France et Algérie.....                                                     | 34     |
| Union postale.....                                                         | 36     |
| Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale,<br>selon les tarifs. |        |

---

## PRIX DES COLLECTIONS.

1<sup>re</sup> Série (1789-1815), 2<sup>e</sup> Série (1816-1840) (*rare*s). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

|                                                       |         |
|-------------------------------------------------------|---------|
| 3 <sup>e</sup> Série (1841-1863) avec les Tables..... | 400 fr. |
| 4 <sup>e</sup> Série (1864-1873) avec la Table.....   | 308     |
| 5 <sup>e</sup> Série (1874-1883) avec la Table.....   | 310     |
| 6 <sup>e</sup> Série (1884-1893) avec la Table.....   | 310     |
| 7 <sup>e</sup> Série (1894-1903) avec la Table.....   | 310     |

---

## AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la *Commission des Annales de Chimie* et ses Éditeurs, MM. Masson et C<sup>ie</sup> mettent à la disposition des savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, quelques exemplaires de la QUATRIÈME et de la CINQUIÈME SÉRIE prises ensemble au prix de *quatre cents francs*, Tables comprises (au lieu de 618, achetées séparément).

« IL N'EST VENDU SÉPARÉMENT AUCUN VOLUME OU ANNÉE DES SÉRIES ANTÉRIEURES A LA SIXIÈME. » La sixième et la septième séries sont vendues par années séparées, au prix de 30 francs par année.

### *Prix des Tables vendues séparément :*

|                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| 3 <sup>e</sup> Série, 2 volumes..... | 15 fr. |
| 4 <sup>e</sup> Série, 1 volume.....  | 8      |
| 5 <sup>e</sup> Série, 1 volume.....  | 10     |
| 6 <sup>e</sup> Série, 1 volume.....  | 10     |

MASSON et C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS, 120, boulevard Saint-Germain, Paris, 6<sup>e</sup>.

Vient de paraître :

# RECHERCHES SUR L'ÉPURATION BIOLOGIQUE ET CHIMIQUE DES EAUX D'ÉGOUT,

PAR LE

**Dr A. CALMETTE,**

Membre correspondant de l'Institut et de l'Académie de Médecine,

Avec la collaboration de MM. E. ROLANTS, F. CONSTANT, E. BOULLANGER,  
L. MASSOL, de l'Institut Pasteur de Lille, et M. le Professeur A. BUISINE,  
de Lille.

I VOL. GRAND IN-8 DE V-194 PAGES, AVEC 39 FIGURES DANS LE TEXTE  
ET 2 PLANCHES HORS TEXTE, 6 fr.

(Ouvrage publié par la Caisse nationale des recherches scientifiques.)

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS.

QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55, A PARIS.

**APPERT (Léon), et HENRIVAUX (Jules),** Ingénieurs. — **Verre et verrerie.** *Historique. Classification. Composition. Action des agents physiques et chimiques. Produits réfractaires. Fours de verrerie. Combustibles. Verres ordinaires. Glaces et produits spéciaux. Verres de Bohême. Cristal. Verres d'optique. Phares. Strass. Email. Verres colorés. Mosaïque. Vitraux. Verres durs. Verres malléables. Verres durcis par la trempe. Etude théorique et pratique des défauts du verre.* Grand in-8 de 460 p., avec 130 fig. et un atlas de 14 pl. in-4; 1894..... 20 fr.

**BOLTZMANN (L.),** Professeur à l'Université de Leipzig. — **Leçons sur la Théorie des gaz;** avec une *Introduction* et des *Notes* de M. BRILLOUIN, Professeur au Collège de France. 2 volumes grand in-8 (25 × 16) se vendant séparément :

**I<sup>re</sup> PARTIE :** Traduction par A. GALLOTTI, ancien Elève de l'École Normale. Volume de XIX-204 pages avec figures; 1902..... 8 fr.

**II<sup>e</sup> PARTIE :** Traduction par A. GALLOTTI et H. BÉNARD, anciens Elèves de l'École Normale, avec une *Introduction* et des *Notes* de M. BRILLOUIN, Professeur au Collège de France. Volume de XII-280 pages avec figures; 1904..... 10 fr.

## TABLE DES MATIÈRES.

## DÉCEMBRE 1905.

|                                                                                                                                                                     | Pages. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Sur la décomposition, sous l'action de la chaleur et du vide,<br>d'un mélange d'un carbonate alcalin et d'un carbonate<br>alcalino-terreux; par M. PAUL LEBEAU..... | 433    |
| Recherches sur la chimie des terres rares; par MM. G.<br>WYROUBOFF et A. VERNEUIL.....                                                                              | 441    |
| Recherches expérimentales sur le cobalt et le nickel; par<br>M. H. COPAUX.....                                                                                      | 508    |

LIBRAIRIE GEORGES STEINHEIL,

2, rue Casimir-Delavigne, Paris.

## LES ORIGINES DE L'ALCHIMIE,

PAR M. BERTHELOT,

Sénateur, Membre de l'Institut.

UN BEAU VOL. IN-8, AVEC DEUX PL. EN PHOTOGRAVURE. 15 FR.

## COLLECTION DES ANCIENS ALCHIMISTES GRECS,

PAR M. BERTHELOT,

Sénateur, Membre de l'Institut.

TROIS VOLUMES IN-4..... 80 FR.

